

RECHERCHES SUR LE DOSAGE DU POTASSIUM

PAR

LA MÉTHODE DE CARNOT

(HYPOSULFITE DOUBLE DE BISMUTH ET DE POTASSIUM)

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy
(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 15 Mai 1923

PAR

Victor CUISINIER

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

Né le 29 Octobre 1893, à Boulay (Moselle)

Examineurs de la Thèse.....	{	MM. FAVREL, <i>Président.</i>	{
		DOURIS.....	
		PASTUREAU } <i>Juges.</i>	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LE DOSAGE DU POTASSIUM

PAR

LA MÉTHODE DE CARNOT

(HYPOSULFITE DOUBLE DE BISMUTH ET DE POTASSIUM)

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy
(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 15 Mai 1923

PAR

Victor CUISINIER

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

Né le 29 Octobre 1893, à Boulay (Moselle)



Examineurs de la Thèse.....

{ MM. FAVREL, *Président.*
DOURIS..... } *Juges.*
PASTUREAU }

Doyen : M. BRUNTZ, *, **, I, *

Assesseur : M. PASTUREAU, *, *

Professeurs :

MM. FAVREL, *, I	Chimie organique.
GRÉLOT, *, I, *	Pharmacie galénique.
BRUNTZ, *, **, I, *	Matière médicale.
DOURIS, **, *, déc. étrangère.	Toxicologie et Analyse chimique.
PASTUREAU, *, *	Pharmacie chimique.
SEYOT, *, **, *	Histoire naturelle.
LASSEUR, **, *	Bactériologie.

Agrégé libre :

M. GIRARDET, I	Chimie et Toxicologie.
----------------	------------------------

Chargés de cours :

MM. FAVREL, *, I	Chimie minérale et Minéralogie.
GRÉLOT, *, I, *	Hydrologie.
BRUNTZ, *, **, I, *	Zoologie.
DOURIS, **, *, déc. étrangère.	Chimie biologique.
PILLOT, I	Physique.
BUSQUET, I	Pharmacodynamie.
VERNIER, I	Hygiène.
RENARD, I	Législation et Déontologie.

Chefs de travaux :

MM. CORDEBARD, **, *	Toxicologie, Chimie, Analyse chimique.
PILLOT, I, chargé des travaux.	Physique.
N	Micrographie.
VERNIER, I	Microbiologie et Parasitologie.
GILLOT, **, *	Pharmacie.

Secrétariat :

MM. BERTRAND, I	Secrétaire.
F. LAMBERT DES CILLEULS, *, **, I	Secrétaire honoraire.
ROVEL, I	Secrétaire en disponibilité.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

INTRODUCTION

Les méthodes de dosage du potassium sont nombreuses. En effet, on peut le doser à l'état de :

Sulfate neutre,	}	applicables principalement au dosage du potassium dans les sels organiques.
Chlorure,		
Azotate,	}	
Carbonate,		
Perchlorate,		
Chloroplatinate,		
Tartrate acide,		
Phosphomolybdate,		
Picrate,		
Fluosilicate,		
Cobaltonitrite,		
Hyposulfite double de Bi et K.		

Parmi tous ces procédés il y en a un qui, par la simplicité et la rapidité de son exécution, semblerait devoir être préféré aux autres. Il aurait en outre le grand avantage d'être volumétrique ; il n'exigerait pas une séparation préalable des autres métaux alcalins et alcalino-terreux, à l'exception toutefois du Cs, Rb et Ba, et pourrait être appliqué directement aux chlorures, sulfates, azotates ou phosphates. C'est le procédé à l'hyposulfite double de Bi et K indiqué par A. CARNOT.

L'auteur précipite le potassium de ses sels sous la forme d'hyposulfite double de Bi et de K en versant la solution du sel dans un mélange de chlorure de Bi, d'hyposulfite de Na ou de Ca et d'alcool à 95°.

Il dissout ensuite le précipité dans l'eau et titre l'acide hyposulfureux qui y est contenu, au moyen d'une solution d'iode N/10. A condition de se servir de la trompe à vide pour la séparation et le lavage du précipité, il est possible de terminer le

dosage du potassium en une demi-heure, c'est-à-dire beaucoup plus rapidement que par l'un des autres procédés.

C'est sur les indications de M. le Professeur FAVREL, qui, en employant cette méthode, avait observé des irrégularités dans la précipitation de l'hyposulfite double de Bi-K, que j'ai entrepris d'étudier à nouveau ce procédé de dosage et de rechercher s'il était possible d'y apporter des modifications susceptibles de le rendre exact. C'est dans son laboratoire à la Faculté de Pharmacie de Nancy que j'ai pu terminer ce travail.

Il m'est particulièrement agréable de pouvoir exprimer ici ma profonde reconnaissance à M. le Professeur FAVREL pour le bienveillant intérêt qu'il m'a constamment témoigné, et pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches.

Je prie également mes Maîtres d'agréer l'assurance de ma vive gratitude pour le savant enseignement qu'ils m'ont donné durant mes années d'études.

PLAN ADOPTÉ

PREMIERE PARTIE

Historique de la méthode.

DEUXIEME PARTIE

Etude de la réaction de CARNOT comportant l'emploi de l'hypo-sulfite de sodium.

Considérations générales sur l'hyposulfite double de Bi-Na.
Description complète de la méthode de CARNOT et des résultats qu'elle fournit.

Etude des différents facteurs qui peuvent influencer sur l'exactitude de la méthode.

Conclusion et preuve expérimentale de l'inexactitude de la méthode.

TROISIEME PARTIE

Etude de la réaction de CARNOT comportant l'emploi d'autres hyposulfites que celui de sodium :

Hyposulfite d'ammonium,

Hyposulfite de calcium,

Hyposulfite de magnésium.

Conclusions.

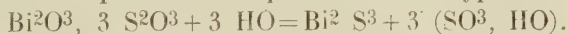
PREMIERE PARTIE

HISTORIQUE

A. CARNOT (1) fut le premier à décrire et à préparer les hyposulfites doubles de Bi et de métaux alcalins, pour lesquels il donne le mode de préparation et les propriétés suivantes :

« Lorsque, dans une dissolution faiblement acide de chlorure de Bi, on verse une dissolution assez concentrée d'hyposulfite de soude, la liqueur prend aussitôt une coloration jaune ; elle reste d'ailleurs parfaitement claire, et même elle retrouve une complète limpidité, lorsqu'elle était primitivement un peu louche par défaut d'acide. Elle peut être ensuite additionnée d'eau en quantité quelconque, sans qu'il s'y produise aucun trouble, pourvu que l'on ait employé une quantité suffisante d'hyposulfite (3 gr. environ pour 1 gr. de Bi).

« Cette liqueur, abandonnée à elle-même, s'altère peu à peu et d'autant plus vite qu'elle est plus concentrée. Il y a dépôt de sulfure de Bi et formation de sulfates, réaction qui s'explique aisément par la décomposition d'un hyposulfite de Bi :



« La chaleur favorise cette décomposition et produit un dépôt de sulfure en petits grains cristallins noirs, qui, regardés au microscope, présentent une forme cubique.

« On peut ajouter une quantité quelconque d'alcool à la dissolution qui vient d'être préparée, ou bien verser l'hyposulfite de soude dans une dissolution alcoolique de chlorure de Bi, sans obtenir aucun précipité. Or, il est à remarquer que, seul, l'hyposulfite de soude donne aussitôt un précipité blanc dans l'alcool où il est presque insoluble. Le composé

(1) A. CARNOT. — C. R. Ac. Sc., 1876, t. 83, p. 338-341.

« formé, qui est un hyposulfite double de bismuth et de soude,
« se distingue donc à la fois, et des sels ordinaires de bismuth
« par sa solubilité dans l'eau et des hyposulfites par sa solu-
« bilité dans l'alcool.

« Une petite quantité de chlorure de potassium, ajoutée à
« la liqueur alcoolique parfaitement claire, produit aussitôt
« un précipité abondant d'un jaune serin, qui se rassemble
« aisément, surtout après quelques instants d'agitation

« Il ne se fait au contraire aucun précipité en présence des
« chlorures de sodium, de lithium, d'ammonium, de calcium,
« de magnésium, d'aluminium, de fer, de manganèse, etc...,
« en un mot, de tous les métaux usuels, qui ne sont pas pré-
« cipités par l'hydrogène sulfuré. Seuls, les chlorures de
« baryum et de strontium donnent des précipités blancs, dans
« la dissolution aqueuse ou alcoolique d'hyposulfite.

« La réaction du sel de potasse est donc tout à fait carac-
« téristique. Elle m'a paru pouvoir fournir un procédé très
« sensible et très rapide pour la recherche de cette base, recher-
« che qui est longue et délicate par les procédés actuellement
« en usage. »

Dans une note, faite quelque temps après (1), A. CARNOT
montre comment il applique à la recherche qualitative et au
dosage du potassium cette solubilité de l'hyposulfite de Bi et
Na dans l'alcool d'une part, et l'insolubilité de l'hyposulfite de
Bi et K d'autre part.

« *Recherche qualitative de la potasse.* — On dissout dans
« quelques gouttes d'acide chlorhydrique, 1 partie de sous-
« nitrate de bismuth (0 gr. 50 par exemple) ; on dissout,
« d'autre part, dans quelques centimètres cubes d'eau, 2 par-
« ties environ (1 gramme à 1 gr. 25) d'hyposulfite de soude
« en cristaux ; on verse cette solution dans la première et l'on
« ajoute de l'alcool concentré en grand excès. On a ainsi en
« quelques minutes le réactif prêt pour l'expérience.

« Mis en présence de quelques gouttes d'un sel de potasse
« en dissolution, ce réactif détermine aussitôt la formation
« d'un précipité jaune. Au contact d'un sel non dissous, il

(1) A. CARNOT. — C. R. Ac. Sc., 1876, t. 83, p. 390-393.

« produit une coloration d'un jaune franc très reconnaissable. »

Quant au dosage de la potasse, l'auteur s'exprime ainsi :

« Mes expériences ont principalement porté sur les chlorures, sur les azotates et sur les mélanges de ces deux genres de sels... Les réactifs à employer sont le chlorure de bismuth et l'hyposulfite de soude. On les obtient aisément.

« L'hyposulfite se trouve dans le commerce à l'état de cristaux, dont la pureté est bien suffisante ; on les dissout dans une petite quantité d'eau, au moment de l'expérience. Le chlorure de bismuth se prépare en traitant le métal pulvérisé par quelques gouttes d'acide azotique, évaporant à sec, puis chauffant avec une très petite quantité d'acide chlorhydrique.

« On se débarrasse du plomb que peut contenir le bismuth, en ajoutant à la solution refroidie de l'alcool concentré, qui fait déposer le chlorure de plomb. Pour une série d'essais, il est commode de préparer d'avance cette solution alcoolique, en déterminant le volume qui correspond à un poids donné de bismuth. La liqueur dans laquelle on veut doser la potasse doit être amenée à un faible volume, de 10-15 cc. par exemple, de telle façon que le volume total des solutions aqueuses ne dépasse pas 20 ou 25 cc. Pour une partie de potasse supposée, on prendra environ 2 parties de bismuth ou 2 1/2 parties de sous-nitrate, avec 7 parties d'hyposulfite cristallisé.

« La solution du sel de potasse étant placée dans une petite fiole, on y verse tout d'abord la solution chlorhydrique de bismuth, puis l'hyposulfite de soude, on mêle rapidement, et l'on ajoute de l'alcool concentré, en assez grand excès (200-250 cc.). On agite quelques instants et on laisse reposer. Le précipité jaune d'hyposulfite double de bismuth et potasse se rassemble vite au fond de la fiole. Au bout d'un quart d'heure, on peut le recevoir sur un filtre ; on le lave soigneusement avec de l'alcool. »

CARNOT fait ensuite remarquer qu'il est difficile de calculer la potasse qui correspond au poids du précipité obtenu, et par-

vient au résultat cherché, en précipitant le bismuth à l'état de sulfure et par pesée de ce dernier.

Le poids de potasse s'obtient dès lors en multipliant le poids de sulfure de bismuth par le rapport $\frac{3 \text{ Ko}}{\text{Bi}_2\text{S}_3} = 0,549$. Et il termine ainsi : « J'ai constaté, par des expériences répétées, « que ce procédé permet d'obtenir rapidement un dosage « exact de la potasse, lorsqu'elle est en présence des autres « alcalis, soude, lithine, ammoniacque et même en présence de « la chaux, de la magnésie, de l'alumine et du fer, c'est-à-dire « de toutes les bases que l'on est exposé à rencontrer avec elle « dans la nature. »

En 1877 (1) CARNOT apporte une première modification à sa méthode de dosage en substituant à l'hyposulfite de sodium celui de calcium, et s'exprime ainsi :

« J'ai pensé que l'introduction d'un sel de chaux dans la « dissolution contenant des sulfates alcalins pourrait, en favo- « risant la séparation de l'acide sulfurique, déterminer dans la « même liqueur la précipitation complète de la potasse par « l'alcool à l'état d'hyposulfite double. L'expérience, en effet, « m'a bien réussi avec le chlorure de calcium.

« Mais j'ai trouvé qu'il était encore préférable de substituer « à l'emploi des deux sels de soude et de chaux, celui d'une « dissolution unique d'hyposulfite de chaux, qui donne lieu à « des réactions semblables. En évitant ainsi l'addition d'un « sel de soude, comme réactif, on réalise plus sûrement la « séparation complète de la potasse et l'on peut obtenir un « contrôle certain de son dosage. »

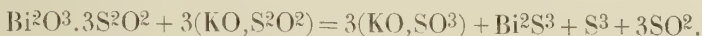
Il indique ensuite la manière d'opérer le dosage, absolument analogue du reste à celui par l'hyposulfite de sodium.

En même temps, l'auteur décrit une nouvelle façon de déterminer la potasse dans la solution aqueuse du précipité d'hyposulfite double :

« On peut aussi, dit-il, sans prendre le poids du bismuth, « aller directement à la potasse : on redissout le précipité « d'hyposulfite double sur le filtre, soit par l'eau froide,

(1) A. CARNOT. — C. R. Ac. Sc., 1877, t. 84, p. 1505.

« comme précédemment, soit par l'eau chaude, dont l'action
 « est encore plus rapide. Chauffée à 100°, la dissolution dépose
 « du sulfure de bismuth avec soufre en excès, en vertu de la
 « réaction :



« La dissolution, devenue incolore, est filtrée et additionnée
 « d'ammoniaque et de carbonate pour séparer la chaux et le
 « peu de Bi qui n'aurait pas été précipité. On filtre de nou-
 « veau, on évapore à sec et l'on calcine de manière à peser
 « le sulfate neutre de potasse. »

Dans une communication postérieure (1) CARNOT donne quelques résultats d'essais, opérés sur des mélanges salins analogues à ceux que l'on rencontre le plus souvent dans les analyses :

	Potasse	
1° 0 gr. 50 chlorure de potassium	}	répondant à 0 gr. 316
0 gr. 50 chlorure de sodium..		
Sulfure de Bi trouvé : 0 gr. 575, soit 0 gr. 3156		

3° 1 gr. » sulfate de potasse...		contenant... 0 gr. 5408
1 gr. » sulfate de soude.....		
Sulfure de Bi trouvé : 0 gr. 990, soit 0 gr. 5415		

8° 0 gr. 40 sulfate de potasse....	}	contenant... 0 gr. 216
0 gr. 50 — de soude.....		
0 gr. 50 — de magnésie..		
0 gr. 60 — d'alumine ...		
Sulfate de potasse : 0 gr. 396, soit.. 0 gr. 214		

Et l'auteur de conclure : « Le caractère propre de la nou-
 « velle méthode est d'isoler de prime abord la potasse sans
 « avoir à précipiter les autres bases. Tout en épargnant beau-
 « coup de temps, elle met à l'abri des pertes par entraînement,
 « qui peuvent être considérables quand ces bases sont en pro-
 « portions dominantes. Aussi ai-je pu l'utiliser pour quelques
 « expériences délicates ; je m'en suis servi notamment pour
 « chercher le potassium dans les fontes et les fers et dans les

(1) A. CARNOT. — C. R. Ac. Sc., 1877, t. 85, p. 361-364.

« minerais de fer et de manganèse. N'ayant pas à séparer les
« métaux, il m'était possible d'opérer sur une dizaine de
« grammes... je suis parvenu à doser 0 gr. 021 de potasse sur
« 10 grammes d'un minerai de fer manganésifère. »

En 1878, dans une note à l'Académie des Sciences, CARNOT (1) expose une nouvelle modification de sa méthode, qui en fait un procédé volumétrique. Elle consiste à déterminer, dans la solution aqueuse du précipité d'hyposulfite double, la proportion d'acide hyposulfureux par une solution d'iode N/10 en présence d'empois d'amidon. Du nombre de cc. de solution d'iode N/10 employés, il déduit le poids de la potasse ; 127 gr. d'iode correspondant à 47 gr. 11 de potasse.

L'auteur, résumant les opérations pratiques à effectuer pour un dosage de potasse, dit :

« Je suppose qu'on ait préparé d'avance : 1° une dissolution
« d'hyposulfite de chaux, contenant, pour 1 litre, 200 grammes
« de sel cristallisé (NaO , $\text{S}^2\text{O}^2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) ; 2° une dissolution de
« chlorure de bismuth, en employant également pour 1 litre,
« 100 grammes environ de sous-nitrate, une proportion seule-
« ment suffisante d'acide chlorhydrique et de l'alcool.

« On prend pour chaque opération 1 gramme de sel à
« essayer, ou du moins une quantité qui puisse contenir au
« plus 70 centigrammes de potasse, et l'on dissout dans une
« dizaine de cc. d'eau ; ou bien on prélève la portion corres-
« pondante d'une dissolution faite sur une prise d'essai de
« 20 grammes, si la matière est peu homogène... Dans la
« même fiole on verse successivement 10 ou 20 cc. de la disso-
« lution chlorhydrique de bismuth suivant que la teneur pré-
« sumée en potasse est inférieure ou supérieure à 30 centi-
« grammes, puis un égal volume de celle d'hyposulfite de
« chaux et enfin, 100 à 150 cc. d'alcool concentré ; on agite et
« on laisse en repos un quart d'heure.

« On reçoit sur un filtre le précipité d'hyposulfite double,
« mêlé ou non de sulfate de chaux, et l'on termine avec soin,
« à l'aide d'une pipette ou d'une fiole à jet, le lavage à l'alcool
« du précipité, car il ne faut pas y laisser aucune trace du

(1) A. CARNOT. — C. R. Ac. Sc., 1878, t. 86, p. 480.

« réactif, d'ailleurs très soluble dans l'alcool. Plaçant alors
« l'entonnoir au-dessus d'une fiole à fond plat et versant de
« l'eau froide, on voit se dissoudre rapidement l'hyposulfite
« double... On ajoute à la dissolution un peu d'empois d'ami-
« don très clair et quelques centimètres cubes d'acide chlorhy-
« drique, puis on verse la liqueur titrée d'iode jusqu'à appa-
« rition de la teinte brun-foncé ; on lit le volume de la liqueur
« titrée qui a été employé, et l'on en conclut immédiatement
« le poids de la potasse. »

Il termine par ces mots :

« De nombreux essais, faits sur des mélanges de sels prépa-
« rés à l'avance, sur des résidus d'évaporation d'eaux miné-
« rales, enfin sur des eaux mères des salines de la Méditer-
« ranée, très chargée en chlorures et en sulfates de soude et
« de magnésie, m'ont permis de vérifier l'exactitude des résul-
« tats obtenus par cette méthode. »

CAMPARI en 1884 (1) ne fait que relater la recherche des sels de potassium au moyen de l'hyposulfite double de Bi-Na, comme l'avait préconisé CARNOT.

En 1897, L. GRANDEAU (2) décrit en détail le procédé de CARNOT pour la recherche et le dosage de la potasse et dit que ce procédé est employé avec succès au laboratoire de l'Institut national agronomique. La méthode reçoit une application dans le dosage de la potasse dans les salpêtres, dans les chlorures et sulfates du commerce, dans les engrais composés, dans les terres végétales.

En 1898, CARNOT (3), dans une publication d'ensemble de procédés analytiques, expose à nouveau la méthode de recherche et de dosage du potassium au moyen des hyposulfites et des sels de bismuth, et donne quelques compléments. Il mentionne de nouveaux hyposulfites doubles de bismuth et de rubidium, de bismuth et de caesium, qui, tout comme celui de bismuth et de potasse, sont insolubles dans l'alcool et qu'il faudrait séparer pour le dosage.

(1) CAMPARI. — *Zeit. f. analyt. Chem.*, 1884, t. 23, p. 60.

(2) GRANDEAU. — *Traité d'analyse des matières agricoles*, 1897, p. 95-103.

(3) A. CARNOT. — *Annales des Mines*, 1898, t. 14, p. 131-149.

En outre, il change la concentration des réactifs et emploie d'une part, une dissolution alcoolique de chlorure de bismuth contenant 20 gr. de sous-nitrate pour 100 cc. de solution et, d'autre part, une dissolution d'hyposulfite de calcium à 40 gr. pour 100 cc. Quant au mode opératoire du dosage, il subit également de légères modifications : 0 gr. 50 de sel à essayer ou la portion correspondant à 0 gr. 50, d'une solution qui est concentrée jusqu'à ne pas dépasser le volume de 5 cc., est additionnée d'un mélange de 5 cc. de la solution de bismuth et 5 cc. de la solution d'hyposulfite, puis d'environ 100 cc. d'alcool à 95°. Après une demi-heure de repos au plus, on décante sur un filtre et on lave avec 25-30 cc. d'alcool en se servant de la trompe. Et l'auteur précise en disant :

« Il est bon de ne pas exagérer le volume du liquide de « lavage, parce que le précipité n'y est pas absolument inso-
« luble. La perte serait d'autant plus notable qu'on aurait
« employé de l'alcool moins concentré et une liqueur plus
« acide au début. »

Et pour terminer, l'auteur affirme que son procédé est applicable à la recherche microchimique des minéraux potassiques dans les roches.

En 1903, paraît la première critique de la méthode de CARNOT. HAUSER (1), dans un mémoire sur les hyposulfites doubles de Bi et de métaux alcalins, déclare la réaction de CARNOT inapplicable au dosage du potassium, sans toutefois en donner ni causes ni preuves.

Peu de temps après, deux autres auteurs, KÜSTER et GRÜTERS (2) vérifient d'une façon plus approfondie les indications de CARNOT.

Vu l'importance de leurs observations, je donnerai in-extenso la traduction de leur mémoire :

« L'hyposulfite de Bi et K — $K^3Bi(S^2O_3)^3$ appartient aux
« sels de potassium les plus difficilement solubles. Dans l'alcool
« dilué sa solubilité est tellement faible, en comparaison de

(1) HAUSER. — *Zeit. d. anorg. Chem.*, 1903, t. 35, p. 4-10.

(2) F. W. KUSTER et MAX GRÜTERS. — *Zeit. d. anorg. Chem.*, 1903, t. 36, p. 325 et suiv.

« celle du sel de sodium analogue, qu'on peut imaginer d'em-
« ployer ce sel pour la détermination quantitative du potas-
« sium en présence de sodium, surtout qu'il y a possibilité
« d'employer pour la détermination de la teneur en hypo-
« sulfite la méthode volumétrique à l'iode. C'est ainsi que
« CARNOT, il y a un certain nombre d'années déjà, a publié
« une méthode de dosage du potassium, basée sur ce principe,
« avec l'indication que les résultats obtenus étaient excellents.
« Mais, chose étrange, la méthode de CARNOT n'a passé dans
« aucun des traités usuels de chimie analytique, de sorte que
« nous étions forcés d'admettre que l'idée n'avait pas encore
« été approfondie. Ce n'est qu'après avoir déjà opéré un cer-
« tain nombre d'essais que nous avons trouvé une courte
« remarque sur le travail de CARNOT dans *Chemisch-Technische*
« *Untersuchungsmethoden* » de LUNGE, qui cependant ne
« donne aucune description de la méthode et ne dit rien quant
« à sa valeur. Comme nos essais préliminaires, contradictoi-
« rement aux indications de CARNOT, nous avaient donné des
« résultats tout à fait douteux, nous n'avons pas abandonné
« notre travail — bien que la question semblât être résolue
« pour CARNOT. Au contraire, nous avons fait encore un grand
« nombre d'essais, en nous tenant d'une part strictement aux
« indications de CARNOT, d'autre part en opérant dans des
« conditions différentes. Après avoir reconnu que la méthode
« était complètement impraticable, nous nous sommes astreints
« — et cette fois avec succès — de rechercher la cause d'erreur
« dans nos résultats.

« Quand on mélange des solutions d'hyposulfite de Na, de
« chlorure de K et de chlorure de Bi dans les proportions
« convenables, il se fait une liqueur jaune clair, de laquelle
« il se précipite, surtout par addition d'alcool, des cristaux
« jaune serin d'hyposulfite de Bi et K, tandis que d'un mélange
« ne contenant pas de potassium il ne se précipite rien, même
« en ajoutant de plus fortes proportions d'alcool.

« Si la précipitation des sels de potassium est seulement
« quelque peu complète, avant que la précipitation des sels
« de sodium ne commence, il sera très facile de déterminer la
« teneur en potassium par titrage de l'hyposulfite au moyen

« de l'iode, le cas échéant en employant une correction empirique. On peut opérer de deux façons : ou bien recueillir le précipité de potassium sur un filtre, le laver, le dissoudre dans l'eau et déterminer dans cette solution l'hyposulfite ou bien faire un titrage par reste, en opérant avec des volumes connus d'une solution titrée d'hyposulfite et en titrant, après précipitation, l'hyposulfite contenu dans un volume connu du filtrat. CARNOT semble n'avoir opéré que d'après la première méthode. Nous avons essayé les deux méthodes, en variant les conditions de précipitation, les quantités et les conditions de concentration, la quantité d'alcool ; tout ceci sans obtenir de chiffres exacts.

« Voici comme preuve quelques exemples de ces nombreux essais. En ce qui concerne les solutions, nous avons opéré avec des solutions $1/10$ N, $2/10$ N, $1/2$ N, N d'hyposulfite et de chlorure de potassium. Pour titrer l'hyposulfite, nous nous servions d'une solution d'iode $N/10$. Dans quelques essais nous avons dissous une quantité fixe de Bi Cl_3 solide dans *un petit excès d'une solution d'hyposulfite* par agitation. Il se fait facilement et presque complètement une solution jaunée, qui après un temps plus ou moins long, se décompose en précipitant du sulfure de bismuth.

« Dans d'autres essais nous avons ajouté le Bi Cl_3 en solution alcoolique. Cette solution était obtenue par dissolution de 20 gr. de Bi Cl_3 dans 20 cc. d'acide chlorhydrique dilué et addition d'alcool absolu q. s. pour 200 cc.

« La précipitation était le plus souvent faite de manière que la solution de chlorure de potassium fût versée dans la solution d'hyposulfite de Bi-Na et additionnée ensuite peu à peu d'alcool jusqu'au trait de jauge et en agitant fréquemment (pour obtenir de plus beaux cristaux). La solution et les cristaux restaient le plus souvent $1/4$ d'heure et plus sans se décomposer. S'ils se décomposaient plus tôt, nous ne nous servions pas de cette détermination. Les cristaux, une fois séparés par filtration et lavés à l'alcool, ne se décomposent plus ; séchés, ils semblent se conserver indéfiniment. En opérant donc rapidement on a suffisamment de temps pour toutes les opérations. La solution se décompose d'autant

« plus vite qu'elle est plus acide, mais une certaine teneur en
« acide est inévitable à cause de l'hydrolyse du sel de bismuth.
« Des essais pour obtenir, selon les indications de la littérature,
« des solutions neutres, aqueuses ou alcooliques, de sel de bis-
« muth n'ont pas abouti, comme du reste la théorie le fait
« prévoir.

« En titrant ensuite une solution d'hyposulfite de bismuth
« par l'iode il est presque impossible de saisir le virage, car,
« même après addition d'une forte proportion d'empois d'ami-
« don, il passe du jaune au brun, ce qui s'explique par la
« formation d'un iodure de bismuth jaune non ionisé. CARNOT
« déjà indique que le virage devient beaucoup plus net par
« addition d'acide chlorhydrique fumant, en passant du jaune
« faible au brun violet foncé. Comme il faut attribuer cette
« action aux ions chlore ajoutés — puisque, selon la loi
« d'action de masse, il se forme surtout du chlorure de bis-
« muth incolore non ionisé — nous avons remplacé avec
« le même succès l'acide chlorhydrique par une solution
« concentrée de chlorure de Na, qui, elle, a l'avantage de ne
« pas décomposer l'hyposulfite. Du reste, des essais ont démon-
« tré que même des solutions fortement décomposées (colo-
« rées en brun) n'avaient changé que très peu de titre.

« Le tableau suivant permettra de reconnaître facilement les
« différentes influences que produit la variation de la concen-
« tration ou de l'addition d'alcool :

« I indique les proportions dans lesquelles les sels ont été
« mélangés et additionnés ensuite d'alcool jusqu'au trait de
« jauge de 100 cc.

« II indique le nombre de cc. d'alcool contenus dans 100 cc.
« du mélange ainsi obtenu.

« III indique le nombre de cc. de solution d'iode N/10 qui
« auraient dû être employés pour le titrage par reste de 20 cc.
« du mélange, si le sel de potassium s'était déposé quantitative-
« ment.

« IV indique le nombre de cc. d'iode N/10 réellement em-
« ployés.

« V la différence entre le nombre de cc. réellement employés
« et le chiffre théorique.

I					II	III	IV	V
N°	Na ² S ² O ³	Bi Cl ³	KCl	H ² O				
	cc.	gr.	cc	cc.				
1	40 N/2	0,4	20 N 10	—	70	5,85	5,68	—0,17
2	40 —	0,4	25 —	—	65	4,83	5,21	+0,38
3	40 —	0,4	5 N/2	40	75	4,83	2,73	—2,10
4	45 —	0,6	40 —	—	75	4,75	2,04	—2,71
5	7 —	0,35	5 —	48	75	1,89	1,70	—0,19
6	7 —	0,35	5 —	48	75	1,89	1,84	—0,05
7	7 —	0,35	5 —	23	70	1,89	2,74	+0,85
8	7 —	0,35	5 —	23	70	1,89	2,13	+0,24
9	7 —	0,35	5 —	23	70	1,89	2,37	+0,48
10	20 N	20 cc.	15 N	—	77	40	5,40	—4,60
11	20 —	20 —	15 —	20	57	10	10,5	+0,5
12	20 —	20 —	15 —	20	57	40	10,35	+0,35
13	20 —	20 —	15 —	20	57	40	11,62	+1,62
14	20 —	20 —	15 —	40	67	40	7,45	—2,55

« Dans les essais 1-9 des quantités pesées de Bi Cl³ solide
 « ont été dissoutes dans la solution d'hyposulfite, pour les
 « essais 10-14 on s'est servi de la solution alcoolique de Bi Cl³
 « (ci-dessus). Les précipités ont été séparés par filtration et,
 « sur un volume connu du filtrat, des titrages par reste ont été
 « effectués.

« Dans les essais qui vont suivre nous avons opéré strictement
 « selon les données de CARNOT, c'est-à-dire avec une solution
 « d'hyposulfite à 200 gr. par litre et avec la solution
 « alcoolique de chlorure de Bi. Le précipité a été séparé par
 « filtration et recueilli dans un creuset de Gooch, lavé à
 « l'alcool, dissous dans le creuset, et la solution a été complétée
 « à 100 cc. ; 20 cc. de cette solution ont été titrés par la solution
 « d'iode. Dans ces essais directs (15-17) une quantité de
 « solution d'iode employée en trop, comparativement au chiffre
 « théorique, signifie donc une précipitation trop forte,
 « tandis que pour les essais 1-14, vu le titrage par reste, les
 « proportions étaient inverses :

I					II	III	IV	V
N°	Na ₂ S ₂ O ₃	Bi Cl ₃	KCl	A'coo'				
	cc.	cc.	cc.	cc.				
15	10	10	5 N	50	79	40	13,08	+3,08
16	10	10	5 N	25	68	40	11,48	+1,48
17	10	10	5 N	15	60	40	11,60	+1,60

« Ces essais permettent de reconnaître facilement que, par
 « addition d'une faible quantité d'alcool (essais 2, 7, 8, 9, 11,
 « 12, 13), le sel de K n'est pas complètement précipité ; que,
 « d'autre part, par addition d'une proportion d'alcool plus
 « forte, il se précipite constamment une proportion d'hypo-
 « sulfite de bismuth plus forte que celle qui correspond à la
 « teneur en potassium (essais 1, 3, 5, 6, 10, 14).

« Une détermination empirique de la quantité d'alcool juste
 « suffisante pour précipiter tout le sel de potassium est impos-
 « sible, puisque pour des poids différents de potassium les
 « quantités d'alcool nécessaires seraient également différentes.
 « D'autre part, pour la même concentration en sel, une addi-
 « tion moindre d'alcool provoque dans certaines conditions
 « une précipitation plus forte (essais 16, 17).

« Mais un inconvénient beaucoup plus grave encore réside
 « dans la constatation que, même pour des essais comparables
 « à tous les points de vue, les résultats obtenus sont fort diffé-
 « rents (essais 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13) et que, par consé-
 « quent, le précipité doit avoir une composition irrégulière,
 « dépendant d'éventualités impossibles à contrôler. Comme
 « les cristaux obtenus avaient toujours un aspect parfaitement
 « homogène, on pouvait admettre que la composition diffé-
 « rente était due probablement à un mélange isomorphe de
 « sel de sodium. En effet, il est un fait connu que des sels
 « complexes de sodium et de potassium à poids moléculaire
 « élevé sont capables de former, contrairement aux sels sim-
 « ples, des cristaux mixtes isomorphes. Si cela est juste pour
 « notre cas, il faut nécessairement que la composition du pré-

« cipité varie avec la composition de la solution et que pour
« chaque solution d'une composition donnée il existe aussi un
« corps fondamental d'une composition déterminée. Par de
« petites variations accidentelles, lors de la précipitation, il
« pourrait se faire que le corps qui se précipite le premier ait
« une composition autre que celle qui correspondrait à l'équi-
« libre, mais il devrait forcément, par le contact continu avec
« la solution, se transformer en un corps de composition cons-
« tante, en admettant toutefois que le mélange isomorphe soit
« stable et que par là il possède une solubilité moindre, et
« que d'autre part la série des mélanges soit complète. Si au
« contraire elle était incomplète, de sorte que continuellement
« il n'y ait que quelques % d'un des corps qui se dissolvent
« dans l'autre, il y aurait finalement deux mélanges de compo-
« sition définie qui appartiendraient à une solution de compo-
« sition déterminée, et le corps fondamental posséderait une
« composition absolument inconstante.

« Je n'ai pas eu l'intention de rechercher quel était celui
« des cas théoriquement possibles qui se présente ici. La trop
« grande facilité de décomposition des hyposulfites de bismuth
« présenterait de trop grandes difficultés d'expérience, qu'il
« ne serait peut-être pas possible de vaincre, parce que la
« décomposition serait trop rapide, pour qu'on puisse admettre
« avoir déjà atteint l'équilibre. Pour notre but, il suffisait de
« prouver que des sels de sodium sont mélangés d'une façon
« isomorphe au précipité, car de ce fait toutes les erreurs et
« les irrégularités s'expliqueraient et par là même il serait
« démontré qu'il est impossible de rendre cette méthode pra-
« tiquement applicable au dosage du potassium.

« La démonstration fut menée de la façon suivante : 20 cc.
« de solution d'hyposulfite et 20 cc. de solution de Bi (les
« solutions de CARNOT) ne donnent pas de précipité en les
« mélangeant. Par addition de 15 cc. d'une solution de KCl N,
« il se forme un précipité jaune cristallin, sans aucune addi-
« tion d'alcool. Nous n'avons pas ajouté d'alcool, malgré que
« CARNOT indique d'en ajouter 100-150 cc. pour précipiter
« complètement. Nous avons séparé le précipité par filtration,
« lavé deux fois à l'eau, ensuite plusieurs fois à l'alcool dilué

« et dissous peu à peu sur le filtre. Les premières portions du
« filtrat ont été séparées de celles qui s'écoulent ensuite. Si
« dans la première fraction une teneur accidentelle en sodium
« provenant du sel de sodium adhérent était encore possible,
« ceci n'était plus le cas pour la deuxième fraction ; dans ce
« cas un sel de sodium, existant néanmoins encore, aura dû
« se trouver en solution solide.

« Nous avons d'abord séparé des solutions le Bi sous forme
« de sulfure par H^2S , fait bouillir le filtrat pour séparer le
« soufre, filtré à nouveau et évaporé au B. M. après addition
« d'acide perchlorique, pour séparer le potassium. Les cris-
« taux furent triturés ensuite avec un peu d'eau et additionnés
« de carbonate de potasse jusqu'à réaction faiblement alcali-
« ne ; après une seconde évaporation, le résidu fut épuisé à
« plusieurs reprises par l'alcool. Le filtrat fut évaporé, et le
« résidu repris par l'eau et mélangé à une solution filtrée de
« pyroantimoniate de potasse. Après quelques heures, des
« petits cristaux caractéristiques de pyroantimoniate de sodium
« s'étaient séparés et dans les deux fractions à peu près par
« quantités égales. D'une façon analogue il fut prouvé que le
« carbonate de K ajouté ne contenait pas de traces appréciables de sodium.

« Par là, il était donc prouvé que le sel de sodium est
« mélangé d'une façon isomorphe au sel de potassium, et cela
« avant qu'il ne puisse être précipité par une trop forte addition d'alcool et par suite que le dosage du potassium par
« cette méthode était impossible.

« Il est d'autant moins compréhensible que CARNOT ait
« obtenu des bons résultats, qu'il n'indique aucune analyse à
« l'appui, qui permette d'en vérifier l'exactitude. »

Malgré les critiques des auteurs précédents, la méthode de CARNOT a été décrite dans plusieurs traités de chimie, d'analyse chimique ou de journaux scientifiques.

Je citerai : 1° le *Traité de Chimie minérale*, de MOISSAN (1), où cette méthode est relatée sans aucune indication quant à son exactitude.

(1) MOISSAN. — *Traité de chimie minérale*, t. 3, p. 38.

2° Le *Traité d'analyse des substances minérales*, de A. CARNOT (1), paru en 1910 et où l'auteur, ne tenant aucun compte des travaux effectués par KÜSTER et GRÜTERS, expose à nouveau le procédé tel qu'il l'avait publié antérieurement dans les *Annales des Mines* (2).

3° Le *Traité d'analyse quantitative et qualitative*, de DE KONINCK (3), qui ne formule aucune appréciation sur l'exactitude de la méthode et préconise l'emploi exclusif de l'hyposulfite de Na.

4° Un article de SANCHEZ (4) qui, sans aborder la question du dosage, émet quelques considérations sur l'hyposulfite double de Bi et Na. Il dit notamment :

« Nous étant proposé d'étudier dans quelles conditions les
« sels de potassium précipitent par le réactif de CARNOT, nous
« avons remarqué que très souvent en ajoutant de l'alcool à
« un mélange de bismuth et d'hyposulfite de sodium ou de
« calcium, il se forme un trouble laiteux qui, au bout de
« quelques minutes, prend une coloration jaune, après quoi
« il se précipite un corps semblable à l'hyposulfite double de
« Bi et K. Ce précipité, généralement considéré comme résultat de la décomposition du réactif, ne se produit plus quand
« la solution de chlorure de Bi est suffisamment acidulée et,
« d'une façon générale, lorsque la solution alcoolique de ce sel
« est très ancienne ou bien encore, lorsqu'en la préparant on
« n'a pas ajouté de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante. »

5° Une revue des méthodes de caractérisation et de dosage du potassium et du sodium par P.-J. GÉRARD (5), où l'auteur décrit la méthode volumétrique et pondérale, telle qu'elle est décrite dans le *Traité d'analyse* de CARNOT, mais toujours sans émettre la moindre appréciation sur son exactitude.

(1) A. CARNOT. — *Traité d'analyse des substances minérales*, 1910, t. 3, p. 4-6, 22-29.

(2) A. CARNOT. — *Annales des Mines*, 1898, t. 14, p. 131-149

(3) DE KONINCK. — *Traité d'analyse quantitative et qualitative*, 1911.

(4) A. SANCHEZ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1912, t. 11, p. 440-443.

(5) P. J. GÉRARD. — *Bull. Sc. Pharm.*, 1912, t. 19, p. 214-231.

DEUXIEME PARTIE

Étude de la réaction de Carnot comportant l'emploi de l'hyposulfite de sodium

I. — Considérations générales sur l'hyposulfite double de Bi-Na

Avant d'aborder le dosage proprement dit des sels de potassium par l'hyposulfite double de Bi et de Na, l'étude de ce corps s'impose tant au point de vue de sa préparation et de ses propriétés que de son emploi comme réactif.

Comme il a été dit précédemment (1), c'est CARNOT qui le premier prépara l'hyposulfite double de Bi et Na, sans toutefois l'isoler à l'état solide. En parlant des propriétés du corps, il le décrit comme étant soluble dans l'alcool. L'alcool en quantité quelconque, dit-il, ne le précipite pas de ses solutions aqueuses ; propriété qui, d'après lui, le distingue de l'hyposulfite de Bi et K et sur laquelle il a cru pouvoir baser un procédé original de dosage du potassium dans ses sels.

Or, comme HAUSER (2) déjà l'a fait remarquer dans une étude détaillée des hyposulfites doubles de Bi et de métaux alcalins, les solutions d'hyposulfite de Bi et Na sont précipitées par l'alcool, dans certaines conditions bien définies qu'il a établies :-

« Si les solutions d'hyposulfite de sodium et de chlorure de bismuth ont été mélangées en quantités équivalentes, correspondant à la formule $\text{Bi}(\text{S}^2\text{O}^3)^3\text{Na}^3$, elles resteront lim-

(1) Page 9.

(2) HAUSER. — *Zeit. d. anorg. Chem.*, 1903, t. 35, p. 4-10.

« pides par addition d'alcool jusqu'au double de leur volume.
« Une nouvelle addition d'alcool ou un refroidissement à -18° ,
« précipite des gouttelettes huileuses qu'on ne peut pas faire
« cristalliser au contact des eaux mères. »

SANCHEZ (1), dans une étude de la réaction de CARNOT, va plus loin encore en disant que l'hyposulfite de Bi et Na, lorsqu'il est pur, est insoluble dans l'alcool, mais qu'en milieu suffisamment acidulé il se dissout.

En vérifiant ces indications, j'ai pu constater que, suivant la concentration des solutions d'hyposulfite double de Bi et Na, l'alcool les précipite quelle que soit la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée.

C'est ainsi qu'en employant les solutions d'hyposulfite de sodium et de chlorure de Bi, indiquées par CARNOT dans son *Traité d'analyse des substances minérales* (2), l'alcool à 95° en quantité suffisante y provoque un trouble qui ne disparaît pas par addition d'acide chlorhydrique :

5 cc. de solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 40 %

5 cc. de solution Bi Cl_3 à 20 %

sont troublés par 20 cc. d'alcool à 95° et laissent déposer des gouttelettes huileuses jaunes, sans que l'acide chlorhydrique ajouté en excès puisse dissoudre le précipité. Par contre, en employant des solutions de Bi Cl_3 à 10 % et $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ à 20 %, comme CARNOT le préconise dans son premier mémoire (3), l'alcool à 95° ne trouble pas le mélange de ces deux solutions, en prenant soin toutefois d'ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Mais au bout de quelques minutes, il apparaît un précipité cristallin jaune, qui va en augmentant, sans qu'il y ait formation de gouttelettes huileuses comme dans le cas précédent.

C'est du reste de cette façon que j'ai réussi à isoler l'hyposulfite de Bi et Na à l'état cristallisé (4). A cet effet, j'ai préparé les solutions suivantes :

(1) SANCHEZ. — Bull. cité, p. 440.

(2) A. CARNOT. — Ouvrage cité, p. 4-6.

(3) A. CARNOT. — C. R. Ac. Sc., 1878, t. 86, p. 480.

(4) V. CUISINIER. — Bull. Soc. Chim., 1922, t. 31, p. 1064-1068.

1° *Solution de chlorure de Bi.*

Dissoudre 10 gr. de sous-nitrate de bismuth dans 10 cc. d'acide chlorhydrique à chaud. Après refroidissement, compléter à 100 cc. avec de l'alcool à 95° et quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour maintenir le liquide limpide.

2° *Solution d'hyposulfite de sodium.*

Dissoudre 20 gr. de sel cristallisé dans de l'eau distillée Q. S. pour 100 cc.

Des volumes égaux de ces solutions sont mélangés et additionnés peu à peu de 5 volumes d'alcool à 95° en ayant soin, s'il s'est produit un trouble par addition d'alcool, de verser goutte à goutte, en agitant, de l'acide chlorhydrique jusqu'à limpidité parfaite. Au bout d'un quart d'heure environ, il se dépose un précipité jaune serin, bien cristallisé, qui peut être séparé du liquide surnageant, même après 24 heures, sans qu'il y ait d'altération à craindre. Si la précipitation se fait avec 10 volumes d'alcool, le précipité apparaît plus tôt, mais il est moins bien cristallisé. Ce précipité cristallin est lavé à l'alcool légèrement acidifié par l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool pur, étalé sur un verre de montre et desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique jusqu'à poids constant. Dans tous les cas le produit ainsi obtenu se présente sous forme de petites lamelles ou d'aiguilles prismatiques qui, soumises à l'analyse, ont la composition centésimale suivante :

Analyse. — I. Substance, 0 gr. 4416 ; $\text{Bi}^2 \text{S}^3$, 0 gr. 1852 ; SO^4Na^2 , 0 gr. 1445. — Trouvé : Bi %, 34,07 ; Na %, 10,6. — Calculé pour $\text{Bi}(\text{S}^2\text{O}^3)^3\text{Na}^3$: Bi %, 33,91 ; Na %, 11,25. — II. Substance, 0 gr. 192, nécessitent 9 cc. d'iode N/10, soit : S^2O^3 , 0 gr. 1009. — Trouvé : S^2O^3 %, 52,55. — Calculé pour $\text{Bi}(\text{S}^2\text{O}^3)^3\text{Na}^3$: S^2O^3 %, 54,83.

La concordance, bien qu'imparfaite, peut être néanmoins considérée comme suffisante vu la facile altération de l'hyposulfite de Bi et Na. J'ai en effet remarqué que ces cristaux, qui

se conservent bien au sein du mélange précipitant, ne tardent pas à brunir lorsqu'ils en sont séparés, ce qui indique leur altération.

L'hyposulfite de Bi et Na ainsi obtenu se dissout très facilement dans l'eau sans laisser de résidu. La solution ainsi obtenue est acide, ce qui indique évidemment une dissociation partielle du sel. Aussi ne fournit-elle pas la réaction si caractéristique des hyposulfites avec le perchlorure de fer ; mais en ajoutant du carbonate de soude jusqu'à neutralisation presque complète de l'acidité, elle apparaît facilement. L'alcool à 95°, même acidifié, le précipite de sa solution aqueuse en quantité notable. Du reste, j'ai déterminé approximativement sa solubilité dans l'alcool à 95° pur. A cet effet, 0 gr. 50 de substance cristallisée et desséchée est mis en contact avec 100 cc. d'alcool pur et le mélange est agité de temps en temps. Au bout de 15 heures, le liquide surnageant est enlevé par filtration. 50 cc. du filtrat, après dilution convenable avec de l'eau, sont titrés au moyen d'une solution d'iode N/10 et en nécessitent 0,50 cc., ce qui correspond à $0,5 \times 0,0204 = 0,0102$ Bi $(S^2O_3)^3Na^3$, soit 0,0204 pour 100 cc. d'alcool.

Quant à la solubilité dans l'alcool à 95° additionné de 1 % d'HCl (1), elle a été déterminée de la même manière et m'a permis de la fixer à :

0,2326 Bi $(S^2O_3)^3Na^3$ pour 100 cc. d'alcool.

Il est donc certain que l'hyposulfite de Bi et Na est plus soluble dans l'alcool acidulé que dans l'alcool pur, mais néanmoins ne l'est pas assez pour être qualifié, comme le dit SANCHEZ (2), de très facilement soluble.

Il faut en conclure que le dosage du potassium à l'état d'hyposulfite de Bi et K est inévitablement entaché d'erreur, puisqu'en même temps, il se précipite le sel de sodium correspondant.

La recherche des modifications susceptibles de rendre la méthode applicable fera l'objet des prochains chapitres.

(1) J'ai choisi de l'alcool chlorhydrique à 1 %, parce que c'est à peu près ce titre que possède le liquide final lors du dosage.

(2) SANCHEZ. — Bull. cité, p. 440.

II. — Description complète de la méthode de Carnot et des résultats qu'elle fournit, quand on l'applique au dosage des sels de potassium purs.

Afin de me rendre compte des résultats obtenus par la méthode de CARNOT, j'ai opéré une série d'essais en observant strictement les indications de l'auteur.

Dans ce but, il m'a fallu préparer tout d'abord les réactifs suivants :

CHLORURE DE POTASSIUM PUR

Comme sel de potassium, pour les essais qui vont suivre, j'ai choisi le chlorure, car c'est sous cette forme que le potassium se présente le plus souvent au dosage.

Pour obtenir ce sel rigoureusement pur, je suis parti du chlorure pur du commerce, que j'ai fait recristalliser 3 fois dans l'eau. Néanmoins, le sel obtenu n'était pas complètement exempt de chlorure de Na ; l'analyse spectrale montrait trop nettement la raie jaune du sodium, pour n'admettre que des traces infinitésimales. Ceci s'explique du reste par la faible différence de solubilité des deux sels dans l'eau (1) :

100 parties d'eau dissolvent :

Temp.	Na Cl	KCl
0°	35,5	28,5 parties.
10°	35,7	32 —
20°	36	35 —
100°	39,6	57 —

En partant du bitartrate de potasse pur du commerce, j'ai obtenu des résultats meilleurs. Voici comment il convient d'opérer : Calciner environ 250 gr. de bitartrate de potasse dans une capsule en platine pendant 10 minutes, lessiver le résidu de la calcination avec de l'eau distillée chaude, filtrer jusqu'à ce que le liquide passe incolore. (Dans ces conditions, le bitartrate de potasse est transformé en carbonate de potassium soluble dans l'eau, tandis que le carbonate de calcium provenant du tartrate neutre de calcium, impureté habituelle

(1) LUNGE. — *Chem. Techn. Untersuchungsmethoden*, 1910, t. 1, p. 630.

SOLUTION D'HYPOSULFITE DE SODIUM (formule de CARNOT)

Dissoudre 40 gr. d'hyposulfite de sodium pur dans de l'eau distillée q. s. pour 100 cc.

Ces proportions de chlorure de bismuth et d'hyposulfite de sodium sont choisies, comme le dit CARNOT, de telle façon qu'en mélangeant les deux solutions à parties égales, l'addition d'alcool ne provoque pas la précipitation d'hyposulfite de sodium.

C'est là l'erreur qu'ont pu commettre KÜSTER et GRUTERS (voir page 18) dans bon nombre d'essais où ils dissolvaient une quantité déterminée de Bi Cl_3 dans un petit excès de solution d'hyposulfite de sodium. En précipitant ensuite l'hyposulfite de bismuth et de potassium par l'alcool à 95° , ils pouvaient précipiter en même temps l'excès d'hyposulfite de sodium qui n'avait pas réagi sur Bi Cl_3 . De cette façon, ils exagéraient encore les erreurs de la méthode de CARNOT, qui sont déjà suffisamment importantes.

Méthode de Carnot,

telle qu'elle est décrite dans son Traité d'analyse (1).

PRÉCIPITATION DE L'HYPOSULFITE DOUBLE. — « On se sert des
« deux réactifs, dont la préparation est indiquée plus haut.
« On met dans une petite fiole, d'environ 250 cc. de capacité,
« 0 gr. 50 du sel soumis à l'essai avec 4 à 5 cc. d'eau distillée
« ou bien une quantité de la solution correspondante à un
« poids bien connu de la matière à examiner que l'on évapore
« doucement jusqu'à sec, s'il y a un excès d'acide, pour
« reprendre ensuite par 4 à 5 cc. d'eau.

« Si la solution est neutre, on y verse d'abord 5 cc. de la
« solution d'hyposulfite et ensuite 5 cc. de la solution chlorhy-
« drique de Bi. Si elle est acide, on fait dans une capsule le
« mélange des deux réactifs et on le verse aussitôt sur la solu-
« tion à essayer. On agite un peu pour mélanger les liqueurs,
« on y ajoute environ 100 cc. d'alcool à 95° , et on secoue la
« fiole vivement, en fermant le col avec le pouce ou par un
« bouchon, qu'on lavera ensuite avec un peu d'alcool.

(1) A. CARNOT. — Ouvrage cité, p. 22 et suiv.

« Le précipité jaune d'hyposulfite double de bismuth et de potassium se forme rapidement par agitation ; on fait retomber dans le liquide les portions restées à la partie supérieure de la fiole en y projetant avec la pissette un peu d'alcool à 95°, puis on laisse en repos pendant un quart d'heure. Le dépôt étant alors formé, on décante la liqueur surnageante et claire sur un filtre, formé d'un tampon d'amiante, placé sur une spirale de platine fort dans un tube droit à entonnoir. On y fait également passer le dépôt, à l'aide du même alcool qui sert aussi au lavage. Il est bon de se servir de la trompe à vide pour activer la filtration et bien laver le précipité tout en ménageant l'alcool ; mais on peut s'en passer, pourvu que l'amiante permette une filtration rapide, et surtout si le précipité est peu abondant.

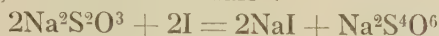
« Aussitôt après le lavage, on place l'entonnoir sur une fiole et on remplit le filtre d'eau froide, où le précipité se dissout rapidement ; on achève de faire disparaître les parties restantes au moyen d'un jet de pissette. Le filtre reste alors entièrement net, si la solution primitive ne contenait pas de sulfate ; s'il y en avait, il se sera fait du sulfate de calcium. Le filtrat sera limpide dans le premier cas ; il sera opaque dans le second et il y aura avantage à le faire repasser sur le même filtre, en achevant le lavage par un peu d'eau pure. La dissolution aqueuse, qui ne contient plus ni soude ni lithine, pourra être employée soit à un dosage pondéral du bismuth ou du potassium, soit à un dosage volumétrique, en se fondant sur la constance des rapports numériques entre les éléments constitutifs de l'hyposulfite double. »

Nous n'envisagerons pour le moment que le dosage volumétrique de l'hyposulfite double obtenu.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX. — « Il importe ici qu'il ne puisse pas y avoir excès d'hyposulfite par rapport à la potasse dans le précipité produit par l'alcool ; comme l'hyposulfite simple de Na et de Ca est presque insoluble dans l'alcool, il faut éviter qu'il se trouve en excès par rapport à Bi Cl_3 , qui ne transformerait qu'une partie en un sel double soluble. De là la nécessité d'observer

« les proportions indiquées plus haut dans la préparation des
« deux réactifs. La présence d'un petit excès de sel de bismuth
« n'a pas le même inconvénient, parce que ce sel reste dissous
« dans l'alcool concentré.

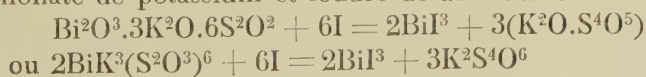
« On sait que dans le dosage des hyposulfites alcalins par
« une solution titrée d'iode, la transformation se fait en solu-
« tion neutre, suivant la formule :



« En présence d'empois d'amidon, il se produit une coloration
« bleue persistante lorsque s'achève la transformation de
« l'hyposulfite en tétrathionate de soude.

« Si l'on opérait absolument de la même façon en présence de
« l'hyposulfite double de bismuth et de potassium en solution
« neutre et étendue, on se trouverait arrêté par la formation
« d'un iodure et d'un oxyiodure de Bi (en proportions variables
« suivant le degré de dilution) formant un trouble et ensuite
« un dépôt plus ou moins brun ou jaune, qui rendrait le
« dosage inexact. On évite cette difficulté en ajoutant, à la
« solution aqueuse et neutre d'hyposulfite double, une goutte
« d'acide chlorhydrique et une quantité d'iodure de potassium
« (L. DE KONINCK) suffisante pour former un iodure double
« avec l'iodure de bismuth et le maintenir ainsi en dissolution.
« La solution primitivement presque incolore ou très faible-
« ment colorée en jaune, prend aussitôt une teinte jaune beau-
« coup plus marquée.

« Dans la solution ainsi préparée, après addition d'empois
« d'amidon, comme d'ordinaire, on verse au moyen de la
« burette graduée, une solution titrée d'iode dans l'iodure de
« potassium, en agitant avec la baguette de verre. Il y a trans-
« formation graduelle presque sans changement de teinte, jus-
« qu'au moment où une goutte d'iode en excès colore brusque-
« ment l'amidon en bleu. La liqueur jaune passe alors aussitôt
« au vert sombre. Le phénomène est très net, soit à la clarté
« du jour, soit à la lumière artificielle. A ce moment, il y a
« eu transformation complète de l'hyposulfite double en tétra-
« thionate de potassium et iodure de bismuth :



« 1 atome d'iode employé correspond à 1 atome de potassium
 « ou, en poids, 127 du premier à 39,15 du second ou à 47,15
 « de potasse K^2O . »

En opérant rigoureusement de cette façon — à l'exception cependant du filtre d'amiante que j'ai remplacé par un filtre de papier de contexture serrée, spécial pour filtration à la trompe — j'ai obtenu les résultats suivants :

N°	Sol. KCl 60‰ (1)	Solution d'iode N/10		Différence
		cc. employés	cc théoriquement nécessaires	
	cc.			
1	8,3	70,5	66,79	+ 3,71
2	8,3	69,6	66,79	+ 2,81
3	5	67,4	40,23	+27,17
4	3	65	24,14	+40,86

Comme on le voit, les chiffres obtenus sont tous trop élevés et les erreurs d'autant plus grandes que les poids de KCl s'éloignent de plus en plus des quantités théoriquement nécessaires pour faire la double décomposition avec les quantités de réactifs employés.

Afin de rechercher s'il était possible d'obtenir des chiffres se rapprochant plus de la théorie, j'ai fait varier, dans les essais qui vont suivre, successivement les différents facteurs qui semblent intervenir dans la réaction.

III. — Influence des différents facteurs sur la précipitation de l'hyposulfite double de bismuth et de potassium

1° QUANTITÉ D'ALCOOL SERVANT AU LAVAGE DU PRÉCIPITÉ

L'hyposulfite double de bismuth et de potassium n'est pas, comme l'indique CARNOT (2), absolument insoluble dans l'alcool. De là il résulte que la quantité d'alcool, servant au

(1) Le volume des solutions était ramené à 5 cc.

(2) Page 16.

lavage du précipité, aura une certaine influence sur le résultat final.

Des essais préliminaires m'ont permis de fixer approximativement la solubilité de ce sel dans le liquide de précipitation, en opérant dans les conditions ci-dessous indiquées.

Dans ce but, j'ai préparé de l'hyposulfite double de bismuth et de potassium, en partant de l'hyposulfite de potasse pur. J'ai fait une solution de ce sel dans des proportions telles qu'en mélangeant volumes égaux de cette solution et de la solution de chlorure de bismuth, ce dernier se trouve en léger excès par rapport au premier.

5 cc. de solution de $K_2S_2O_3$ (35 %),

5 cc. H_2O ,

5 cc. de solution de chlorure de bismuth,

100 cc. d'alcool à 95°, sont mélangés dans l'ordre indiqué en agitant vivement. Après un quart d'heure de repos, le précipité formé est séparé du liquide surnageant par filtration. Le liquide filtré, après dilution convenable avec de l'eau distillée (l'alcool concentré entravant la coloration par l'iode d'amidon) est titré au moyen d'une solution d'iode N/10.

50 cc. du filtrat exigent 0,54 cc. d'iode N/10,

d'où 115 cc. du filtrat exigent 0,98 cc. d'iode N/10.

De sorte que la solubilité de l'hyposulfite de Bi-K pendant la précipitation correspond en iode N/10 à 0,98.

Comme, d'autre part, le précipité est lavé avec de l'alcool à 95°, il importe de connaître le coefficient de solubilité de l'hyposulfite double de bismuth et de potassium dans l'alcool pur. Il semble être nul. Pour le déterminer, j'ai opéré de la façon suivante : l'hyposulfite double, obtenu comme il est dit ci-dessus, lavé à l'alcool légèrement chlorhydrique, puis à l'alcool pur et enfin à l'éther, séché sur de l'acide sulfurique dans le vide, est mis en contact avec de l'alcool à 95° à la température du laboratoire, en agitant de temps en temps. Après 24 heures, le liquide est filtré. 50 cc. du filtrat, après dilution avec de l'eau, sont titrés avec la solution d'iode N/10, comme précédemment ; 1 goutte de solution colore le liquide en bleu. Il faut donc admettre qu'il ne s'est rien dissous dans

l'alcool. La solubilité de l'hyposulfite double de bismuth et de potassium dans l'alcool pur étant nulle, les différences dues aux variations des quantités d'alcool, employé au lavage, devront par conséquent être nulles également.

C'est ce que vont démontrer les essais suivants :

5 cc. de solution de KCl 60 0/00,
 5 cc. de solution de $\text{Na}^2 \text{S}^2\text{O}_3$,
 5 cc. de solution de BiCl_3 ,
 100 cc. d'alcool 95°,

sont mélangés dans une fiole conique de 200 cc. Après un quart d'heure de repos, le liquide est séparé du précipité par filtration à la trompe. Le précipité est traité sur le filtre successivement, à chaque fois, par 50 cc. d'alcool à 95°, en se servant également de la trompe. L'alcool de lavage de chaque opération est titré séparément par la solution d'iode :

Les premiers 50 cc. exigent.....	0,75 cc. d'iode N/10.	
Les 50 cc. suivants.....	0,50 cc.	—
— 50 cc. —	0,50 cc.	—
— 50 cc. —	0,50 cc.	—
— 50 cc. —	0,50 cc.	—

Ces résultats permettent de constater que l'alcool à 95°, qui n'enlève pas trace d'hyposulfite de Bi-K synthétique, dissout au contraire des proportions notables d'hyposulfite dans le précipité obtenu comme il est dit précédemment.

De plus, l'erreur due à la solubilité du précipité dans l'alcool de lavage n'influe que relativement peu sur le résultat final, les différences entre les chiffres obtenus et les chiffres théoriques étant beaucoup plus élevées.

2° QUANTITÉ D'ALCOOL 95° SERVANT A LA PRÉCIPITATION

Un facteur qui semble avoir une très grande importance dans le dosage est la proportion d'alcool employé pour la précipitation.

Aussi CARNOT en a-t-il changé à plusieurs reprises la proportion. Dans la première (1) description de sa méthode, il conseille d'ajouter « un assez grand excès d'alcool concentré (200-

(1) A. CARNOT. — *C. R. Ac. Sc.*, 1876, t. 83, p. 392.

250 cc.) ». Plus tard (1), il indique des proportions comprises entre 100 et 150 cc. et enfin, dans une publication (2) postérieure, il fixe la quantité à environ 100 cc. d'alcool à 95°.

Afin d'apprécier plus exactement l'influence de la proportion d'alcool sur la précipitation, j'ai fait les essais suivants :

La prise d'essai, la proportion de réactif, ainsi que la quantité d'alcool de lavage étant fixes, la durée de la précipitation étant constante, j'ai fait varier la proportion d'alcool dans le mélange à précipiter.

Dans une fiole conique j'ai introduit successivement :

5 cc. sol. KCl à 60 o/oo,

5 cc. — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

5 cc. — Bi Cl_3 ,

et un volume d'alcool à 95° différent dans chaque opération.

Après un quart d'heure de repos, le liquide est filtré, le précipité est lavé sur le filtre avec 100 cc. d'alcool à 95°, puis dissous dans de l'eau distillée. La solution est reçue dans une fiole jaugée de 200 cc. Après plusieurs lavages du filtre, on complète le volume du liquide contenu dans le ballon à 200 cc.

100 cc. de cette solution sont additionnés de :

1 goutte d'acide chlorhydrique,

10 cc. solution KI à 20 %,

5 cc. solution d'empois d'amidon,

et titrés au moyen de la solution d'iode N/10.

Les résultats sont rapportés à la prise d'essai de chlorure de potassium et réunis dans le tableau ci-dessous :

(1) A. CARNOT. — *C. R. Ac. Sc.*, 1878, t. 86, p. 480.

(2) A. CARNOT. — *Annales des Mines*, 1898, t. 14, p. 141.

N°	KCl sol. 60 ‰	Alcool 95°	Iode N/10		Différence
			cc. employés	cc. théor. nécessaires	
	cc.	cc.			
1	5	100	67,4	40,23	+27,17
2	5	75	63,6	40,23	+23,37
3	5	50	60	40,23	+19,77
4	5	25	50,6	40,23	+10,37
5	5	15	48,6	40,23	+ 8,37

De l'examen de ce tableau, il ressort que les résultats varient d'une façon considérable avec le volume d'alcool servant de précipitant, sans qu'il y ait toutefois proportionnalité et sans que jamais le chiffre théorique soit atteint.

3° DURÉE DE LA PRÉCIPITATION

La durée de la précipitation pouvant influer dans une certaine mesure sur l'exactitude du dosage, j'ai institué dans ce but une série d'expériences.

A cet effet, j'ai opéré dans les mêmes conditions que ci-dessus, en employant pour la précipitation 100 cc. d'alcool à 95° (ce sera du reste ce mode opératoire qui servira pour tous les essais dans la suite, à moins d'une mention spéciale).

En opérant sur 5 cc. de solution KCl à 60 o/oo et variant la durée de la précipitation, j'ai obtenu des résultats qui sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Durée de la précipitation	Iode N/40	
	cc. employés	cc. théor. nécessaires
5 minutes...	65,6	40,23
15 — ...	67,2	40,23
30 — ...	66,8	40,23
45 — ...	66	40,23
75 — ...	66	40,23

De l'examen de ce tableau on peut conclure :

1° Que le nombre de cc. de solution d'iode employés pour le dosage est toujours très différent du nombre théorique 40,23, quelle que soit du reste la durée de la précipitation ;

2° Que la précipitation semble être totale au bout de 15 minutes, puisqu'en prolongeant davantage cette durée, les résultats obtenus sont un peu plus faibles. Je maintiendrai par conséquent la durée de 15 minutes pour tous les essais qui suivront.

4° VALEUR DE LA PRISE D'ESSAI

Malgré les différences assez considérables constatées entre les nombres trouvés et les chiffres théoriques, je me suis demandé si ces écarts restaient fixes ou du moins proportion-

nels aux prises d'essais de KCl ; conditions qui permettraient de rendre la méthode applicable, si elles étaient remplies.

Afin de m'en rendre compte, j'ai fait varier dans les essais qui suivent la quantité de chlorure de potassium à doser, les autres facteurs restant fixes.

Le tableau ci-dessous rend compte de ces essais.

Les solutions de KCl sont ramenées par évaporation ou addition d'eau au volume de 5 cc.

N°	Sol. KCl à 60 ‰	Iode N/10		Différence
		cc. employés	cc. théoriquement nécessaires	
	cc.			
1	1	60,5	8,04	+52,46
2	1	65,5	8,04	+57,46
3	2	65	16,09	+48,91
4	3	67	24,14	+42,86
5	4	67,5	32,18	+35,32
6	5	68,5	40,23	+28,27
7	5	69,0	40,23	+28,77
8	5	67,4	40,23	+27,17
9	8,3	70,5	66,79	+ 3,71

Les résultats précédents font voir que :

1° Les volumes de solution N/10 d'iode employés au titrage de l'hyposulfite précipité ne varient pas proportionnellement aux poids de sel de potassium contenu dans la prise d'essai. C'est ainsi que des quantités de chlorure de potassium respectivement égales à 0,12, 0,24 ont nécessité pour le titrage de l'hyposulfite précipité dans ces deux cas, des nombres de cc. d'iode N/10 relativement très voisins l'un de l'autre (65 cc. d'une part et 67 cc. 5 de l'autre), alors que les volumes d'iode N/10 auraient dû être théoriquement de 16,09 et $16,09 \times 2$;

2° De la comparaison du nombre de cc. d'iode N/10 employés expérimentalement, dans un essai quelconque (l'essai 3 par exemple) avec le chiffre théorique, il résulte qu'il ne se précipite pas uniquement dans cet essai de l'hyposulfite de

Bi-K, mais un mélange plus ou moins complexe, renfermant dans tous les cas beaucoup plus d'acide hyposulfureux que n'en contient l'hyposulfite de Bi-K correspondant à la prise d'essai ;

3° Qu'un même essai ne donne pas toujours des résultats identiques (Essais 1 et 2 ; 6, 7, 8).

KÜSTER et GRÜTERS en voient la raison dans la composition irrégulière du précipité, due à des circonstances accidentelles lors de la précipitation (voir page 21).

Quoi qu'il en soit, je crois déjà pouvoir attribuer les différences observées dans des essais identiques aux causes suivantes :

a) *Quantités de réactifs mis en présence :*

Comme il se précipite non pas de l'hyposulfite de Bi-K, mais un mélange d'hyposulfites doubles de Bi, il est évident que les quantités de réactifs introduites au moment d'un essai doivent influencer d'une façon notable sur les résultats. Dès lors, il importe pour des essais identiques, de mesurer avec la plus grande exactitude les volumes de réactifs ; la moindre erreur dans leur mesure pouvant entraîner des différences appréciables dans les résultats.

C'est ainsi, en ce qui concerne la solution d'hyposulfite de Na, qu'une erreur de 0 cc. 1 correspondant à 0 gr. 04 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ peut faire varier les résultats de 1 cc. 6 d'iode ;

b) *Proportion d'acide libre dans le mélange des deux réactifs :*

L'hyposulfite de Bi-Na étant plus soluble dans l'alcool acidulé que dans l'alcool pur (voir page 28), la teneur en acide de la liqueur précipitante doit être fixe pour des essais identiques.

Or, la constance de l'acidité dans des essais identiques est difficile à réaliser, puisque la solution de chlorure de Bi est en voie continuelle d'éthérification.

De là il résulte que, pour réaliser des essais identiques, il faudrait opérer avec des solutions de chlorure de Bi, préparées au moment du besoin, avec des quantités fixes d'acide chlorhydrique ;

c) *L'ordre dans lequel sont mélangés les réactifs :*

Cet ordre n'est pas le moindre des facteurs dont il faille

tenir compte pour obtenir des résultats identiques. En effet, il n'est pas indifférent de verser la solution acide de chlorure de Bi dans la solution d'hyposulfite de Na ou inversement, car, vu la concentration des réactifs, il y a toujours une légère décomposition entre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et HCl , du reste nettement perceptible par l'odeur de SO_2 dégagé. Cette décomposition est minima en ajoutant la solution de BiCl_3 dans la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, surtout si l'on a encore dilué auparavant cette dernière par addition de la solution de chlorure de potassium. En outre, comme l'alcool a la propriété de retarder la décomposition des hyposulfites par les acides, il importe de l'ajouter immédiatement au mélange.

Du reste, en versant dans le mélange des solutions d'hyposulfite et de bismuth l'alcool, puis ensuite la solution de KCl , on observe la précipitation de gouttelettes huileuses jaunes qui ne font plus double décomposition avec le sel de potassium. Lors du traitement par l'eau de l'hyposulfite double de Bi-K précipité, les gouttelettes huileuses, dont il est question précédemment, se décomposent et fournissent un liquide brun rougeâtre qui ne permet plus d'effectuer aucun dosage.

De ce qui précède, il résulte que les causes principales des différences observées peuvent être résumées en disant que, faute de suivre une technique rigoureusement identique, dans ses moindres détails, pour l'appréciation de la méthode de CARNOT, des opérateurs différents pourront trouver, pour un essai pratiqué avec des mêmes quantités de réactifs, des résultats différents.

Une des causes qui paraît influencer *à priori* sur l'exactitude du dosage semble devoir résider dans l'altération de la solution aqueuse du précipité, qui de jaune citron qu'elle était au début, passe au brun au bout de peu de temps. Afin de vérifier si de ce fait le titre de la solution changeait, j'ai titré des volumes égaux d'une solution du précipité, récemment préparée, au bout de temps différents.

20 cc. de cette solution exigeaient :

Après 5 minutes...	6 cc. 5	Iode N/10.
— 15 — ...	6 cc. 5	—
— 30 — ...	6 cc. 5	—
— 1 heure....	6 cc. 5	—
— 5 heures....	6 cc. 5	—
— 10 —	6 cc. 5	—
— 24 —	6 cc. 4	—
— 40 —	6 cc. 25	—

De là, il résulte que le titre de ces solutions, malgré la décomposition apparente, varie peu et surtout lentement.

Des observations précédentes nous pouvons déduire que, comparativement aux écarts considérables observés entre les chiffres théoriques et les résultats trouvés, les erreurs qui résultent de ces dernières causes sont relativement faibles.

5° ETUDE DE L'INFLUENCE DU DEGRÉ ALCOOLIQUE

Au lieu de faire varier, comme précédemment, les quantités d'alcool servant à la précipitation, j'ai recherché si le degré alcoolique de l'alcool employé influait sur les résultats.

Dans tous ces essais, j'ai employé 100 cc. d'alcool, de titre varié, pour la précipitation et un égal volume pour le lavage ; toutes les autres conditions restant constantes. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

N°	KCl sol. N	Degré de l'alcool	Iode N 10		Différence
			cc employés	cc. théor. nécessaires	
1	5	95	75,4	50	+25,4
2	5	90	69	50	+19
3	5	85	60,4	50	+10,4
4	5	80	53,2	50	+ 3,2
5	5	75	49,85	50	— 0,15

Comme on le voit, le nombre de cc. d'iode N/10 employé pour le titrage de l'hyposulfite précipité varie avec le titre de

l'alcool et ne se rapproche du chiffre théorique (50) que dans le cas de l'emploi d'alcool à 75°.

Dans ces conditions, il devenait intéressant de rechercher si, avec un alcool de ce même titre, on obtiendrait une exactitude du même ordre en faisant varier la concentration en KCl des 5 cc. soumis à l'essai. Si la méthode ainsi modifiée est exacte, l'écart entre les chiffres théoriques et les nombres trouvés devra être le même pour toutes les prises d'essai.

Le tableau ci-dessous rend compte qu'il n'en est pas ainsi.

N°	KCl sol. N	Iode N/10		Différence
		cc. employés	cc théoriquement nécessaires	
	cc.			cc.
1	5	49,85	50	-0,15
2	5	49,75	50	-0,25
3	5	49,95	50	-0,05
4	4	40	40	0
5	3	30,2	30	+0,2
6	3	28,8	30	-1,2
7	2	17,5	20	-2,5
8	2	17,4	20	-2,6
9	1	4,3	10	-5,7
10	1	4,4	10	-5,6

Il ressort de ces essais que les résultats ne varient pas proportionnellement au poids de sel de potassium contenu dans la prise d'essai et que, par conséquent, ici encore le précipité ne doit pas être constitué uniquement par de l'hyposulfite de Bi-K.

Du reste, il sera démontré ultérieurement (1) que, même pour des essais où les nombres trouvés se rapprochent apparemment le plus des chiffres théoriques (Essais 1-4), le poids de KCl déduit du titrage du précipité au moyen de l'iode

(1) Page 52.

diffère de celui obtenu par le dosage à l'acide perchlorique dans ce même précipité ; qu'en outre, celui-ci contient du sel de sodium.

6° CONCENTRATION DES RÉACTIFS

Le trouble produit par le mélange des solutions d'hyposulfite de Na, de chlorure de Bi et d'alcool varie avec la concentration, ainsi qu'il a été dit précédemment (1).

Donc, en employant pour le dosage des solutions moins concentrées, il pourrait se faire que le sel de sodium ne soit pas précipité ou du moins que la précipitation du sel de potassium soit complète avant que le sel de sodium ne se dépose. Dans ce cas, on pourrait espérer obtenir des résultats plus concordants.

Dans ce but, j'ai dédoublé les réactifs et employé une solution de chlorure de Bi à 10 %, celle d'hyposulfite de Na contenant 20 %.

Dans un premier essai j'ai employé :

- 2 cc. solution KCl N (ramené au volume de 5 cc),
- 5 cc. solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 20 %,
- 5 cc. solution Bi Cl_3 à 10 %,
- 100 cc. d'alcool à 95° pour la précipitation,
- 100 cc. d'alcool à 95° pour le lavage.

Le titrage de l'hyposulfite contenu dans ce précipité a nécessité 34,9 cc. d'iode N/10 au lieu de 20 cc. qui auraient été seulement nécessaires, s'il ne s'était déposé que de l'hyposulfite de Bi-K en quantité théorique.

Le même essai avec 3 cc. de solution KCl N a nécessité 37,85 d'iode N/10 au lieu de 30 cc.

Comme on le voit, le résultat est meilleur que celui obtenu dans les mêmes conditions avec les réactifs plus concentrés, mais il est loin d'être théorique.

(1) Page 26.

7° SUBSTITUTION DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE A L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

Après avoir fait varier, sans résultat du reste, tous les facteurs qui me semblaient devoir influencer sur l'exactitude de la méthode telle qu'elle est préconisée par CARNOT, j'ai recherché s'il n'était pas possible d'arriver au but, en changeant la nature du liquide destiné à précipiter l'hyposulfite de Bi-K.

Dans ce but, j'ai substitué à l'alcool éthylique successivement d'autres liquides. L'expérience m'a montré que seul l'alcool méthylique pouvait être essayé avec quelques chances de succès. En effet, l'éther ne s'incorpore que très difficilement au mélange d'hyposulfite de chlorure de Bi et de chlorure de K. Tandis que l'acétone, d'autre part, précipite instantanément du mélange d'hyposulfite et de chlorure de Bi des gouttelettes jaunes qui ne tardent pas à brunir.

Les essais ont été conduits dans les conditions habituelles, c'est-à-dire en employant 100 cc. d'alcool méthylique pur pour la précipitation et un égal volume pour le lavage du précipité.

J'ai ainsi obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

N°	KCl Sol N	Iode N/10		Différence
		cc employés	cc. théoriquement nécessaires	
	cc.			
1	5	61.6	50	+11,6
2	5	62,4	50	+12.4
3	2	36,1	20	+16,1
4	1	31.2	10	+21,2

Ces résultats font voir d'une façon absolument suffisante que l'emploi de l'alcool méthylique comme agent de précipitation ne mène pas plus au but que celui de l'alcool éthylique.

IV. — Conclusion et preuve expérimentale de l'inexactitude de la méthode

Je crois avoir épuisé toutes les chances de trouver une modification capable de fournir des résultats tant soit peu théoriques. La cause réside dans la trop faible différence de solubilité des deux sels dans l'alcool : hyposulfite de Bi-K et hyposulfite de Bi-Na.

Dès à présent, il m'est permis de dire que lors du dosage des sels de potassium au moyen de l'hyposulfite de Na et du chlorure de Bi, le précipité obtenu par addition d'alcool est constitué par un mélange d'hyposulfite Bi-K et d'hyposulfite Bi-Na. La preuve expérimentale de cette assertion fera l'objet de ce chapitre.

KÜSTER et GRÜTERS (page 22) ont démontré la présence du sel de sodium dans le précipité au moyen de la réaction au pyroantimoniate acide de K. La préparation de ce réactif exigeant quelques précautions, la réaction étant elle-même assez infidèle (1), ne peut pas fournir de résultats certains.

Malheureusement les réactions des sels de sodium ne sont pas nombreuses. La recherche au moyen de l'analyse spectrale est trop sensible et ne saurait être utilisée dans le cas présent.

Aussi, après avoir transformé les deux bases en chlorures, j'en ai séparé le potassium à l'état de perchlorate. Il est clair en effet, qu'en déterminant d'abord le poids total des chlorures ($KCl + NaCl$), puis ensuite celui de KCl , correspondant au poids de $KClO_4$ trouvé, il est possible d'obtenir par différence le chlorure de sodium contenu dans $KCl + NaCl$.

Cette façon d'opérer avait en outre l'avantage de faire connaître indirectement la composition qualitative du précipité et les rapports existant entre l'hyposulfite de Bi-K et celui de Bi-Na contenus dans le précipité.

Les essais ont été conduits de la manière suivante : Un poids connu de KCl pur a été dissous dans 5 cc. d'eau distillée ; la solution a été additionnée de 5 cc. de solution de $Na_2S_2O_3$

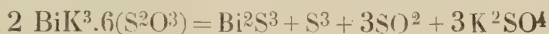
(1) A. VILLIERS. — *Analyse qualitative*, 1904, p. 13 et 86.

(40 %), de 5 cc. de solution de BiCl_3 (20 %) et de 100 cc. d'alcool à 95°. Après un quart d'heure de repos le précipité formé a été séparé, lavé avec 100 cc. d'alcool à 95° et dissous dans 100 cc. d'eau distillée. 50 cc. de cette solution ont servi au titrage de l'acide hyposulfureux, comme il a été dit précédemment. Les 50 cc. restant ont été employés à la détermination de la somme $\text{KCl} + \text{NaCl}$ d'une part et de KCl d'autre part.

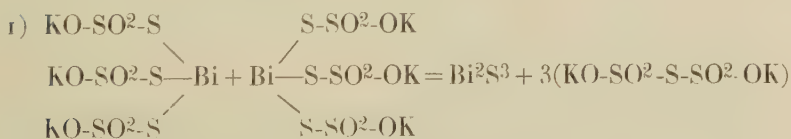
DÉTERMINATION DE LA SOMME $\text{KCl} + \text{NaCl}$

Afin de transformer en chlorures les hyposulfites doubles de Bi qui se trouvent dans la dissolution du précipité, il convient tout d'abord de les décomposer en Bi_2S_3 et sulfates.

D'après CARNOT (1), cette décomposition se fait facilement par ébullition prolongée de la solution (15-20 minutes) selon l'équation :



En opérant de cette manière je n'ai pu obtenir des résultats satisfaisants. En évaporant par exemple 50 cc. d'une solution d'hyposulfite de Bi-K à sec, reprenant par l'eau et renouvelant l'opération 3 fois, j'ai obtenu finalement un liquide de filtration qui ne tardait pas à déposer encore du soufre. Il semblerait donc que la décomposition des hyposulfites doubles de Bi, selon la formule indiquée ci-dessus, n'est pas intégrale par simple ébullition et que la réaction, tout comme pour l'hyposulfite de As et K (2), se passe en deux phases, représentées par les équations suivantes (la première devant s'opérer beaucoup plus facilement que la seconde) :



(1) A. CARNOT. — Ouvrage cité, p. 24.

(2) SHILAYI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 32, p. 836.

En effet, d'après LANGLOIS (1), le trithionate de K ne se décompose qu'au rouge en S, SO^2 et SO^4K^2 .

D'autre part, HOFFMANN (2) signale les trithionates et les thionates, en général, comme ne se décomposant en SO^2 , SO^4H^2 et S amorphe, qu'en présence des acides.

Pour me mettre à l'abri de toute erreur possible, j'ai opéré de la façon suivante :

Les 50 cc. de la solution d'hyposulfite double, étendus d'un égal volume d'eau, sont traités par un courant d' H^2S à saturation. Après une heure de repos, le liquide est filtré ; 80 cc. de filtrat sont évaporés à sec au B. M. en présence de 20 cc. d'acide chlorhydrique ; le résidu de l'évaporation est légèrement calciné et repris par 50 cc. environ d'eau. Le liquide est débarrassé des sulfates par ébullition avec un excès de solution N de chlorure de Ba contenant 50 cc. d'acide chlorhydrique par litre.

L'excès de chlorure de Ba est éliminé, après refroidissement sans filtration préalable, par un excès d'ammoniaque et de carbonate d' NH^4 . Le volume du liquide est complété avec de l'eau à 100 cc., puis filtré. 80 cc. du filtrat sont évaporés à sec au B. M. dans un creuset en quartz taré. Le résidu est ensuite calciné au rouge naissant à plusieurs reprises en présence d'acide chlorhydrique. Après refroidissement sous le desiccateur à acide sulfurique, on pèse. Afin de tenir compte des dilutions successives, on multiplie le poids trouvé par le coefficient 3,125 et on a ainsi le poids de $\text{KCl} + \text{NaCl}$, correspondant au mélange éventuel des deux hyposulfites doubles de Bi.

DÉTERMINATION DE KCl

Vu les différentes modifications (3) qu'a subies la méthode de dosage du potassium à l'acide perchlorique, il importe de

(1) MOISSAN. — Traité cité, p. 124.

(2) K. A. HOFFMANN. — *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 1920, p. 171.

(3) SERULLAS et SCHLOESING. *C. R. Ac. Sc.*, 1871, t. 73, p. 1269. — WENSE. *Zeit. f. angew. Chem.*, 1894, t. 5, p. 694. — CASPARI. *Zeit. f. angew. Chem.*, 1893, t. 7, p. 68. — KREIDER. *Zeit. d. anorg. Chem.*, 1895, t. 9, p. 343. — BAXTER et KOBAYASHI. *Chem. Zent.-Blatt*, 1918, t. 4, p. 138. — ATKINSON. *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 32, p. 196. — WATSON. *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 32, p. 2205.

décrire, avec tous les détails, celle qui a été employée pour cette détermination. C'est celle qui est dérivée des méthodes de SCHLOESING, PRECHT, WENSE et KOBAYASHI et qui est adoptée, à titre officiel, par tous les laboratoires :

La solution contenant le sel de potassium doit être débarrassée de tout l'acide sulfurique par une solution N de BaCl_2 contenant 50 cc. d'acide chlorhydrique par litre avec une ébullition convenable et les précautions d'usage pour obtenir un précipité granuleux facile à filtrer. (Un léger excès de BaCl_2 est, quant à la précision des résultats, sans inconvénient car le perchlorate de Ba est très soluble dans l'alcool.)

L'acide perchlorique à employer est l'acide HClO_4 pur à 20 % (densité = 1,125), répondant aux conditions suivantes : il ne doit pas troubler par BaCl_2 en présence d'acide chlorhydrique, ce qui serait l'indice de la présence d'acide sulfurique ; par évaporation d'une certaine quantité dans une capsule de platine, il ne doit rester éventuellement qu'un faible résidu (NaClO_4), très soluble dans l'alcool à 97-98°.

10-20 cc. de la solution de KCl, correspondant à 0,4-0,5 gr. de produit environ, sont mélangés avec 10 cc. d'acide perchlorique ($d=1,125$) dans une capsule en porcelaine (si possible une capsule à fond bleu pour mieux voir les cristaux). La formation des cristaux de perchlorate est plus ou moins rapide et dépend de la concentration en potassium. La capsule est portée au B. M. bouillant et l'évaporation prolongée jusqu'à ce que l'odeur de l'acide chlorhydrique ait disparu et que des fumées blanches d'acide perchlorique s'échappent. Le résidu est repris par l'eau et la solution est évaporée à sec sans dépasser 110°-120°. Après refroidissement complet, le résidu de cette seconde évaporation ($\text{KClO}_4 + \text{NaClO}_4$) est écrasé soigneusement en présence de 10 cc. d'alcool à 97° (98° si possible), contenant 0,2 % d'acide perchlorique concentré ou 1 % d'acide (densité = 1,125). Le tout est versé sur un filtre à contexture serrée, qui aura au préalable été imprégné d'alcool (1), porté à l'étuve à 120°-130° jusqu'à poids constant —

(1) Il existe des sortes de filtre qui augmentent de poids (2-5 mgr.) après imprégnation avec de l'alcool et séchage. (LUNGE. — Ouvrage précité, p. 618).

pendant une heure environ. Au lieu de se servir de filtre, il est plus commode d'employer un creuset de Gooch garni d'un filtre d'amiante et séché à la même température jusqu'à poids constant.

A défaut de ce dernier, je me suis servi d'un tube à amiante, genre Soxhlet, semblable à celui utilisé pour le dosage des sucres par le procédé de BERTRAND (1).

Les cristaux sont chassés par un jet du même alcool, les derniers cristaux adhérent aux parois sont enlevés au moyen d'un agitateur, muni de caoutchouc à son extrémité, qui est ensuite lavé. Il faut avoir soin de maintenir pendant ce temps une légère succion à la trompe pour activer la filtration. Le précipité est lavé 3-4 fois avec de l'alcool à 98° saturé de KClO_4 , pour chasser les traces de NaClO_4 , retenues par KClO_4 , et l'acide perchlorique qui imprègne le filtre (le volume d'alcool de lavage ne dépassant pas 20 cc.). Le tube à amiante contenant le précipité est porté à l'étuve à 120°-130° jusqu'à poids constant (une demi-heure environ) et pesé après refroidissement sous la cloche à acide sulfurique.

L'emploi de la méthode que je viens de décrire m'a permis

(1) DENIGÈS. — *Précis de chimie analytique*, 1920, p. 549 : Le tube à amiante a 14 cm. de longueur totale. La partie supérieure de 6 cm. de longueur et de 17 mm. environ de diamètre est cylindrique. Ce tube est assez fortement étranglé pour retenir l'amiante et se prolonge au-dessous de l'étranglement par une partie tirée en cône, qui rentre dans le bouchon de caoutchouc. On obtient un bon filtre en opérant comme suit : on choisit de l'amiante en grosses fibres, un peu dures et l'on en fait une pelote sphérique, du diamètre du tube, que l'on pousse jusqu'à l'étranglement, en la pressant un peu. Au-dessus on place une petite couche d'amiante, beaucoup plus fine, obtenue en broyant de l'amiante ordinaire à fibres douces, avec de l'eau ; on décante les parties les plus fines qu'on met à part, on jette la bouillie restante sur le tampon et on essore.

Enfin, on termine la préparation du filtre en y faisant passer les portions les plus fines de l'amiante qu'on a séparées par broyage et décantation. La dernière couche ainsi obtenue, celle qui agit vraiment comme filtre doit avoir au moins 2-3 millimètres d'épaisseur ; les deux premières lui servent simplement de support ; elles ont ensemble à peu près 1 cm. On doit veiller à ce que chaque couche ait une épaisseur régulière et une surface horizontale. Quand on a un peu d'habitude, il suffit de quelques instants pour préparer un très bon filtre d'amiante, pouvant servir à un très grand nombre de dosages (quelquefois plusieurs centaines).

d'obtenir, après de nombreux essais, lors du dosage du potassium dans un chlorure de potassium pur (1), des approximations de $3/1000-5/1000$.

En conséquence, c'est ce même procédé que j'ai utilisé pour le titrage du potassium dans le résidu salin ($KCl + NaCl$) résultant de la décomposition des hyposulfites doubles ; celui-ci étant simplement dissous dans 20 cc. d'eau.

Le poids de $KClO^4$ ainsi trouvé doit être multiplié par 3,125, pour tenir compte des dilutions successives. Quant au poids de KCl , correspondant au chiffre ainsi trouvé, il s'obtient en le multipliant par $\frac{74,56}{138,56}$, soit 0,5381.

Dans les analyses qui suivent, j'indique :

- 1° Le poids de chlorure de K mis en œuvre ;
- 2° Le volume d'iode N/10 nécessaire pour le titrage du précipité d'hyposulfite double ;
- 3° Le poids éventuel de $NaCl + KCl$, correspondant au précipité ;
- 4° Le poids de perchlorate de K correspondant au potassium contenu dans la somme de $KCl + NaCl$, déterminé comme il a été dit précédemment ;
- 5° Le poids de chlorure de Na déterminé par différence entre $KCl + NaCl$ et KCl .

Analyses

I. KCl : 0 gr. 4796.

Iode N/10 : 72,8 cc. ; évalué en $KCl=0,5423$.

$NaCl + KCl$: 0,5243.

$KClO^4$: 0,815 ; évalué en $KCl=0,4385$.

$NaCl$: $0,5243 - 0,4385 = 0,0858$.

II. KCl : 0 gr. 4796.

Iode N/10 : 74,2 cc. ; évalué en $KCl=0,5528$.

$NaCl + KCl$: 0,5290.

$KClO^4$: 0,8137 ; évalué en $KCl=0,4378$.

$NaCl$: $0,5290 - 0,4378 = 0,0912$.

III. KCl : 0 gr. 1918.

Iode N/10 : 60 cc. ; évalué en KCl=0,447.

NaCl + KCl : 0,3987.

KClO⁴ : 0,3375 ; évalué en KCl=0,1816.

NaCl : 0,3987—0,1816=0,2171.

IV. KCl : 0 gr. 1918.

Iode N/10 : 57 cc. ; évalué en KCl=0,4246.

NaCl + KCl : 0,3781.

KClO⁴ : 0,3353 ; évalué en KCl=0,1804.

NaCl : 0,3781—0,1804=0,1977.

Les deux analyses qui suivent ont été opérées sur des précipités obtenus au moyen d'alcool à 75°, pour lesquels le titrage à l'iode coïncidait, à peu de chose près, avec le chiffre théorique (1) :

V. KCl : 0 gr. 3725.

Iode N/10 : 49,9 cc. ; évalué en KCl=0,3717.

NaCl + KCl : 0 gr. 3668.

KClO⁴ : 0,5893 ; évalué en KCl=0,3171.

NaCl : 0,3668—0,3171=0,0497.

VI. KCl : 0 gr. 3725.

NaCl + KCl : 0 gr. 3596.

KClO⁴ : 0,5831 ; évalué en KCl=0,3137.

NaCl : 0,3596—0,3137=0,0459.

Un calcul très simple permet de vérifier les résultats obtenus. Il suffit, pour cela, de déduire le poids de KCl trouvé par la méthode à l'acide perchlorique du poids de KCl évalué par le dosage à l'iode, (soit pour l'analyse I, par exemple : 0,5423—0,4385=0,1038) de transformer cette différence en NaCl,

$$(0,1038 \times \frac{58,46}{74,56} = 0,1038 \times 0,784 = 0,0814)$$

d'additionner le nombre trouvé au poids de KCl évalué par la méthode au perchlorate,

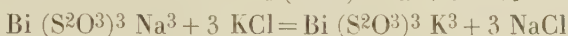
$$(0,4385 + 0,0814 = 0,5199)$$

Le nombre ainsi obtenu doit coïncider, à peu de chose près, avec le poids trouvé pour la somme NaCl + KCl. La différence

$$(0,5243 - 0,5199 = 0,0044)$$

est de l'ordre des erreurs d'expérience possibles. On pourrait aussi l'attribuer au fait suivant :

Lors de la précipitation de l'hyposulfite de Bi-K au moyen du chlorure de Bi, de l'hyposulfite de Na et du chlorure de potassium, il y a formation de chlorure de sodium selon la formule :



Le chlorure de sodium étant assez peu soluble dans l'alcool (1) il peut s'en précipiter une petite quantité en même temps que de l'hyposulfite de Bi-K. Il en résulte alors pour la détermination de la somme NaCl + KCl un nombre trop élevé.

Afin de me rendre compte de l'erreur qu'on peut ainsi commettre, j'ai tout d'abord recherché la présence de chlorure dans la solution aqueuse du précipité d'hyposulfite double obtenu à partir de 0,4796 gr. de KCl.

Cette solution additionnée de 10 cc. d'acide sulfurique pur est portée à l'ébullition pendant une demi-heure, au réfrigérant à reflux. Il se précipite du sulfure de Bi et du soufre qui sont séparés par filtration. Le liquide filtré est additionné de 2 cc. d'acide nitrique pur et de 10 cc. de solution N/10 d'azotate d'argent qui provoque la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent.

Pour évaluer la quantité de ce dernier, j'ai complété le mélange à 200 cc. et effectué le titrage sur 100 cc. de filtrat au moyen du sulfocyanate de K. La coloration rouge, indicatrice du terme de la réaction, a été obtenue après addition de 4 cc. 4 de sulfocyanate N/10. Dès lors, la quantité de chlore évaluée

(1) RÖTTGER-PRECHT. — *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 2076 :

100 parties d'alcool dissolvent à la température de 15° :

	90°	92°5	95°
NaCl.....	0,345	0,223	0,146 partie.
KCl.....	0,073	0,043	0,028 —

en NaCl, contenue dans les 100 cc. est égale à $(5-4,4) \times 0,00585$, soit pour la totalité du volume le double de cette quantité, c'est-à-dire 0,007 de NaCl. Un deuxième essai a donné un résultat analogue, c'est-à-dire : $2 (5-4,5) \times 0,00585 = 0,0058$ de NaCl.

Comme on le voit, les quantités de chlorure de Na précipité dans les conditions habituelles de l'opération sont excessivement faibles et correspondent à peu près aux différences trouvées dans les analyses précitées.

Dans ces mêmes analyses, il y a un fait qui semble contradictoire avec des essais opérés précédemment : le poids de KCl mis en œuvre étant par exemple de 0 gr. 4796, la détermination par la méthode de l'acide perchlorique de K (évalué en chlorure) dans le précipité des hyposulfites doubles, n'en révèle que 0,4385. La différence $(0,4796 - 0,4385 = 0,0411)$ aurait donc été dissoute sous forme d'hyposulfite de Bi-K par l'alcool ? Or, la solubilité de l'hyposulfite de Bi-K, qui a été déterminée comme il est dit page 35, correspond seulement à 0,98 cc. d'iode N/10 ; c'est-à-dire à 0,0073 de KCl.

On ne peut guère expliquer cette différence qu'en admettant qu'il se forme des cristaux mixtes isomorphes des deux hyposulfites doubles : $\text{Bi} (\text{S}^2\text{O}_3)^3 \text{Na}^3$ et $\text{Bi} (\text{S}^2\text{O}_3)^3 \text{K}^3$, dont la solubilité dans l'alcool serait différente de celle de chacun des composants, sans que l'on puisse cependant le prouver d'une manière indiscutable.

En effet, les hyposulfites doubles de Bi sont trop peu stables pour qu'on puisse déterminer sur eux, avec quelque chance de succès, leur courbe de solubilité ou leur température de solidification qui, d'après LANDRIEU (1), sont les seuls moyens permettant d'établir la présence de cristaux mixtes isomorphes.

Je me contenterai donc de donner, à l'appui de cette hypothèse, quelques idées exposées par LANDRIEU au sujet des cristaux mixtes.

Traçant une différenciation entre sels doubles et cristaux mixtes, l'auteur dit :

« Les sels doubles que l'on considérerait alors comme des individualités chimiques définies étaient formés de composants

(1) Ph. LANDRIEU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 31, p. 1219.

« en proportion moléculaire simple. On pensait que c'était à
 « cette proportion simple qu'ils devaient leurs caractères de
 « composés définis se comportant dans les équilibres comme
 « phase unique ; mais on s'aperçut que certains composés,
 « appelés depuis longtemps isomorphes, ayant des caractères
 « cristallins très voisins et possédant certaines analogies de
 « constitution, pouvaient former, ensemble, des cristaux mixtes
 « où les deux composants se trouvaient en *proportion quel-*
 « *conque.* »

Et il donne la définition suivante (1) :

« Les cristaux mixtes se formeraient donc avec des corps qui,
 « dans leurs molécules ou dans leurs ions, présentent de
 « grandes analogies, et c'est la possibilité pour un ion ou pour
 « une molécule de remplacer dans le réseau cristallin un ion
 « ou une molécule du corps avec lequel il est syncrystallisable
 « qui explique la formation des cristaux mixtes. »

La constatation suivante semble encore confirmer la concep-
 tion de cristaux mixtes isomorphes dans le cas présent. Les
 différences observées entre le poids de KCl mis en œuvre et
 celui déterminé dans le précipité par la méthode à l'acide
 perchlorique sont :

Pour l'analyse	I.....	0,0411
—	II.....	0,0416
—	III.....	0,0102
—	IV.....	0,0114

On voit que pour l'analyse I et II par exemple, où il a été
 opéré sur des mêmes quantités de KCl, les nombres sont sensi-
 blement égaux ; tandis que pour II et III, qui ne diffèrent que
 par les quantités de KCl employées, les nombres sont distincts.

Les conditions des quatre expériences étant les mêmes, il
 faut en conclure que ce n'est pas de l'hyposulfite de Bi-K qui
 se dissout, mais un complexe de sel de Na et de K, complexe
 dont la composition et par suite la solubilité varie avec la
 quantité de KCl mis en présence.

En résumé, quoi qu'il en soit, les résultats des analyses
 ci-dessus font voir d'une façon absolument certaine, que dans

(1) Ph. LANDRIEU. — Bulletin cité, p. 4234.

le dosage des sels de potassium au moyen de la méthode de CARNOT, il se précipite en même temps que de l'hyposulfite de Bi-K, une quantité notable de sel de sodium correspondant. De plus, on peut facilement se rendre compte que les quantités d'hyposulfite de Bi-Na précipité sont à peu près inversement proportionnelles aux poids de KCl mis en œuvre (1). Il faut en conclure que la méthode de dosage des sels de potassium au moyen de l'hyposulfite de Na et du chlorure de Bi est impraticable.

(1) Page 51.

TROISIEME PARTIE

Étude de la réaction de Carnot comportant l'emploi d'autres hyposulfites que celui de sodium

I. — Hyposulfite de calcium

CARNOT n'a pas employé seulement l'hyposulfite de Na pour ses dosages, mais de préférence l'hyposulfite de calcium. Dans son *Traité d'analyse* (1), il dit notamment ceci :

« A défaut d'hyposulfite de calcium en bon état de conservation, on se servirait d'hyposulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$.
« Mais le sel de sodium convient moins en général ; car, « notamment, s'il y avait du sulfate dans la liqueur à examiner, il faudrait y ajouter une quantité convenable de chlorure de calcium ou de chaux pure, afin de précipiter le sulfate de calcium. »

Si, malgré cela, nous avons d'abord employé l'hyposulfite de Na pour nos essais, c'est parce qu'il se trouve plus facilement dans le commerce que l'hyposulfite de Ca et qu'il est moins altérable que celui-ci.

Avant de faire des essais avec l'hyposulfite de Ca qui, d'après CARNOT, peut à la longue s'altérer en donnant du sulfite et du soufre, j'ai d'abord dû vérifier la pureté de l'échantillon que je possédais. J'ai recherché les sulfures et les sulfites susceptibles d'être entraînés par le précipité d'hyposulfite double et de fausser le titrage de ce dernier par la solution d'iode N/10. Je me suis servi pour cette recherche de la réaction indiquée

(1) A. CARNOT. — Ouvrage cité, p. 4.

dans le *Traité* de FRÉSÉNIUS (1), qui caractérise dans un mélange d'hyposulfite, de sulfite et de sulfure alcalin :

1° Le sulfure, au moyen du sulfate de zinc qui fournit éventuellement un précipité blanc de sulfure de zinc, qu'il sépare par filtration ;

2° Le sulfite dans le liquide filtré (après neutralisation éventuelle par le bicarbonate de Na) au moyen de nitroprussiate de Na, qui dans le cas de la présence de ce corps produit une coloration rouge, surtout après addition de ferrocyanure de K.

Après m'être ainsi assuré de la pureté du produit, j'en ai dissous 40 gr. dans q. s. d'eau distillée pour faire 100 cc. C'est cette solution qui m'a servi de réactif.

Afin de me rendre compte des résultats obtenus, en observant strictement les indications de CARNOT telles qu'elles ont été exposées précédemment (2), j'ai fait plusieurs essais avec 5 cc. de solution de KCl à 60 o/oo. Le nombre de cc. d'iode N/10 employés pour le titrage du précipité a été pour trois essais identiques de :

41,8

41,9

41,8

alors que théoriquement il aurait dû être de 40,23.

Comme on peut le constater, les résultats obtenus avec l'hyposulfite de Ca sont de beaucoup meilleurs que ceux obtenus avec le sel de Na, qui eux dans les mêmes conditions ont été de 67,4 cc.

Ceci tient tout simplement à la plus grande solubilité de l'hyposulfite double de Bi-Ca dans l'alcool à 95°. On peut du reste facilement s'en rendre compte en mélangeant :

5 cc. Ca S²O³ 40 %

5 cc. Bi Cl³ 20 %

100 cc. alcool à 95°.

Comme ce mélange louchit à peine, on peut espérer que dans ces conditions, lors de la précipitation d'un sel de potas-

(1) FRÉSÉNIUS. — *Traité d'analyse chimique qualitative*, 1896, p 238-239.

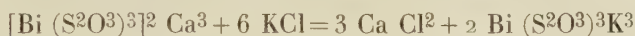
(2) Pages 31-34.

sium par l'hyposulfite de Bi-Ca, le précipité ne contiendra pas de Ca, après un lavage convenable.

L'essai suivant va nous permettre d'être fixé immédiatement à ce sujet :

10 cc. de solution de KCl à 60 o/oo sont additionnés de 5 cc. d'hyposulfite de Ca, de 5 cc. de chlorure de Bi et de 100 cc. d'alcool à 95°. Le précipité, après un quart d'heure de repos, est séparé du liquide surnageant, lavé avec 500 cc. d'alcool à 95°, en se servant de la trompe à vide, et dissous ensuite dans q. s. d'eau distillée.

Dans le cas actuel, les conditions ont été choisies de telle façon que la quantité d'hyposulfite de Ca soit insuffisante pour précipiter tout le chlorure de K à l'état de Bi (S²O³)³K³. En effet, en considérant les équations suivantes :



On voit qu'une molécule de Ca S²O³ correspond à une molécule de KCl, que par conséquent 5 cc. de solution de Ca S²O³ à 40 % (= 2 gr.) entrent en réaction avec 0,56 gr. de KCl. Comme j'emploie 10 cc. de solution de KCl à 60 o/oo (= 0,6 grammes), il est évident que tout le sel de potassium ne peut être précipité. Mais, d'autre part, il apparaît comme certain que le précipité d'hyposulfite double ne doit plus contenir de sel de Ca, si la réaction entre l'hyposulfite Bi-Ca et le chlorure de K est intégrale.

J'ai donc recherché dans le précipité obtenu et lavé, comme il est dit ci-dessus, la présence de Ca. Pour cela, il m'a fallu d'abord éliminer le bismuth qui avec l'oxalate d'ammonium forme également un oxalate insoluble dans l'eau et l'acide acétique. La solution du précipité est débarrassée de Bi par un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré est évaporé à sec, repris par quelques centimètres cubes d'eau distillée et additionné d'oxalate d'ammonium. J'ai observé dans ce cas la formation immédiate d'un précipité blanc qui reste insoluble dans l'acide acétique et se dissout en présence d'acide chlorhydrique.

Par conséquent, il est bien établi que le précipité obtenu et

lavé dans les conditions mentionnées précédemment contient du calcium. D'où provient ce calcium ?

Il se forme dans les réactions précédentes du chlorure de Ca. Mais, étant donnée la solubilité de Ca Cl_2 dans l'alcool (1 partie se dissout dans deux parties d'alcool absolu) toute trace de CaCl_2 aurait dû être éliminée par le lavage avec 500 cc. d'alcool.

D'autre part, si la réaction entre l'hyposulfite de Bi-Ca et le chlorure de K est totale, il ne doit pas rester, vu les proportions employées, d'hyposulfite de Bi-Ca. En admettant cependant que la réaction ne soit pas totale et qu'il reste une petite quantité de ce sel n'ayant pas réagi, il est certain que le lavage avec 500 cc. d'alcool l'aurait éliminé.

Il ne reste donc, pour expliquer la présence de Ca, que l'hypothèse suivante : le précipité constitué par $\text{Bi (S}^2\text{O}_3)^3\text{K}^3$ et $[\text{Bi (S}^2\text{O}_3)^3]^2 \text{Ca}^3$ n'est pas un simple mélange, mais doit être considéré comme formé par des cristaux mixtes isomorphes, ainsi qu'il est dit précédemment (1) pour le sel de sodium.

Bien que les conclusions découlant de cet essai soient suffisantes pour permettre déjà de considérer la question comme résolue, je me suis cependant astreint, en faisant varier les différents facteurs intervenant dans la réaction, à rechercher s'il existait une modification susceptible de rendre la méthode applicable.

Dans ce but, j'ai fait les essais suivants, pour lesquels j'ai adopté l'ordre suivi lors de recherches similaires pratiquées avec l'hyposulfite de Na. Aussi je me contenterai, sans autres indications quant au mode opératoire, de résumer les résultats obtenus dans des tableaux analogues à ceux de la deuxième partie.

(1) Page 54.

1° Influence de la quantité d'alcool à 95° employé
pour la précipitation.

N°	KCl sol. 60 ‰	Alcool 95°	Iode N/10		Différence
			cc. employés	cc. théor. nécessaires	
	cc.	cc.			
1	5	100	41,8	40,23	+1,57
2	5	75	40,6	40,23	+0,37
3	5	75	40,7	40,23	+0,47
4	5	50	39,2	40,23	—1,03
5	5	25	35,6	40,23	—4,63
6	5	25	36,6	40,23	—3,63

Comme on le voit, les résultats varient avec le volume d'alcool servant de précipitant, mais d'une façon beaucoup moindre, que cela a lieu pour les essais correspondants avec l'hyposulfite de Na. En outre, les résultats obtenus avec 75 cc. d'alcool (Essais 2 et 3) se rapprochent beaucoup du chiffre théorique. Aussi, j'ai recherché pour chacun de ces essais la présence de Ca dans le précipité, comme il a été dit précédemment, et j'ai pu constater que tous en contenaient.

De sorte qu'il faut admettre que, même pour les essais 2 et 3, où les nombres trouvés sont très proches de la théorie, cette concordance n'est qu'apparente et ne correspond pas à une précipitation quantitative du sel de potassium.

2° Influence du degré alcoolique.

N°	KCl sol N	Degré de l'alcool	Iode N/10		Différence
			cc. employés	cc. théor nécessaires	
	cc.				
1	5	95	52,1	50	+ 2,1
2	5	90	49,8	50	— 0,2
3	5	85	46,6	50	— 3,4
4	5	80	41,4	50	— 8,6
5	5	75	39,5	50	—10,5

Comme on pouvait le présumer, les résultats varient également avec le degré de l'alcool. Quoique avec de l'alcool à 90°, les nombres obtenus soient presque théoriques, il n'est cependant pas possible de baser sur ce fait une application pratique de la méthode, vu que la recherche de Ca dans le précipité en a révélé la présence.

3° Influence de la valeur de la prise d'essai.

N°	KCl Sol. à 60 ‰	Iode N/10		Différence
		cc. employés	cc. théoriquement nécessaires	
	cc.			
1	8	62,6	64,36	—1,76
2	8	62,2	64,36	—2,16
3	8	62,4	64,36	—1,96
4	7	56,6	56,33	+0,27
5	6	49,3	48,28	+1,02
6	5	41,8	40,23	+1,57
7	4	34,3	32,18	+2,12
8	3	26,1	24,14	+1,96
9	2	18,2	16,09	+2,11
10	1	10,2	8,04	+2,16

De l'examen de ce tableau, il ressort :

1° Que les volumes d'iode N/10 employés au titrage de l'hyposulfite précipité ne varient pas proportionnellement aux poids de chlorure de potassium contenu dans la prise d'essai ;

2° Que les écarts entre le nombre trouvé et le chiffre théorique, comparativement à ceux observés lors des essais correspondants avec l'hyposulfite de Na sont relativement faibles et pour les essais 7-10 sensiblement égaux.

En présence de ce dernier fait, on pourrait songer à faire une correction empirique pour rendre la méthode utilisable. Mais il faudrait, pour que cela fût possible, qu'un même essai fournisse toujours des résultats identiques, ce qui n'a pas lieu (Essais 1-3).

En négligeant même cette cause d'erreur, la méthode resterait cependant inapplicable au dosage du potassium dans un mélange contenant un sel de sodium, car il se formerait de l'hyposulfite double de Bi-Na qui fausserait les résultats, comme le montre l'essai suivant.

Dans une fiole conique on mélange :

- 2 cc. solution KCl N,
- 0,3 gr. NaCl pur,
- 3 cc. H²O,
- 5cc. solution Ca S²O³,
- 5 cc. solution BiCl³,
- 100 cc. alcool 95°.

Le précipité formé est séparé au bout d'un quart d'heure, lavé à l'alcool 95° et dissous dans q. s. d'eau. La solution aqueuse titrée au moyen de l'iode N/10 en nécessite 31,5 cc.

Un essai opéré exactement dans les mêmes conditions sans addition de NaCl a nécessité 22,9 cc. d'iode N/10.

Il faut bien se rendre à l'évidence : la méthode comportant l'emploi de l'hyposulfite de Ca, déjà défectueuse pour les sels de K purs, devient tout à fait impraticable pour les mélanges qui contiennent en même temps un sel de Na.

II. — Hyposulfite d'ammonium

L'hyposulfite d'ammonium forme, tout comme les hyposulfites précédents, un hyposulfite double de Bi.

VANINO et MUSSGNUG (1) ont préparé ce corps à partir du mannate de bismuth et de l'hyposulfite d'ammonium en le précipitant par l'alcool et lui attribuent la formule $\text{Bi} (\text{S}^2\text{O}^3)^3 (\text{NH}^4)^3 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$.

De là il résulte qu'il est possible de substituer, dans le réactif de CARNOT, l'hyposulfite d'ammonium à ceux de Na ou de Ca.

Comme ce sel cristallise sans eau, il est évident qu'il faut employer une solution moins concentrée que pour les deux

(1) VANINO et MUSSGNUG. — *Chem. Zentralblatt*, 1920, t. I, p. 66.

hyposulfites précédents, pour ne pas avoir un excès par rapport à la solution de BiCl_3 . Une solution contenant 25 % de $\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ satisfait à cette condition, puisque cette quantité est équimoléculaire avec celle d'hyposulfite de Na ou de Ca anhydre qui entre dans la composition du réactif.

Dans un essai préliminaire, j'ai recherché si le mélange des solutions d'hyposulfite d'ammonium et de chlorure de Bi précipitait par l'alcool. Il s'est trouvé que l'addition de 20 cc. d'alcool à 95° à un mélange de 5 cc. de chacune des solutions provoquait un trouble formant un précipité jaune citron qui s'altère très rapidement, même après séparation d'avec les eaux-mères.

Dans ces conditions, il est à prévoir que les résultats obtenus au moyen de cet hyposulfite ne seront pas satisfaisants. C'est en effet ce que montrent les quelques essais qui suivent.

Opérant la précipitation avec :

5 cc. solutions KCl N ,

5 cc. solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$,

5 cc. solution Bi Cl_3 ,

100 cc. d'alcool à 95°,

et le lavage de ce précipité avec 100 cc. du même alcool, le titrage de la solution aqueuse du précipité a nécessité 72,2 cc. d'iode $\text{N}/10$, alors que le nombre théorique est de 50 cc.

Un second essai a exigé 73,3 cc. d'iode $\text{N}/10$.

En remplaçant l'alcool à 95° par de l'alcool à 75°, le nombre de cc. d'iode $\text{N}/10$ employés dans un essai avec 5 cc. de solution N KCl a été de 45 cc.

Comme on le voit, les résultats sont du même ordre que ceux obtenus avec l'hyposulfite de Na.

Il est, par conséquent, inutile de poursuivre des recherches dans cette voie ; l'hyposulfite d'ammonium se montrant aussi peu apte que l'était l'hyposulfite de Na à fournir une méthode exacte de dosage.

III. — Hyposulfite de magnésium

Ayant à ma disposition de l'hyposulfite de magnésium, j'ai essayé de le substituer aux hyposulfites précédents. J'espérais d'autant moins obtenir des résultats satisfaisants que l'hyposulfite de Mg et celui de K forment un sel double (1) de formule $(S^2O_3)^2 Mg K^2, 6 H_2O$.

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, les essais opérés avec cet hyposulfite ont fourni des résultats presque théoriques.

J'ai employé pour ces essais une solution à 40 % de sel cristallisé, $MgS^2O_3, 6H_2O$, son poids moléculaire étant à peu près le même que celui de l'hyposulfite de Na.

Il importe tout d'abord de faire remarquer que l'addition d'alcool à 95° en quantité quelconque, à un mélange de 5 cc. de solution d'hyposulfite de Mg et de 5 cc. de solution Bi Cl_3 , ne provoque pas de précipitation. Le liquide, d'une couleur jaune citron, louchit à peine et ne commence à se décomposer qu'au bout d'une heure, en prenant une teinte de plus en plus brunâtre.

Dans les essais qui suivent, j'ai opéré dans les conditions habituelles, c'est-à-dire en employant pour la précipitation 100 cc. d'alcool à 95° et un égal volume pour le lavage. J'ai ainsi obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

(1) MOISSAN. — Traité cité, p. 968.

N°	KCl sol. N	Iode N/10		Différence
		cc. employés	cc. théoriquement nécessaires	
1	cc. 5	49,45	50	—0,55
2	5	49,7	50	—0,3
3	5	49,8	50	—0,2
4	2	20,1	20	+0,1
5	1	10,05	10	+0,05

Il est évident que de tels résultats peuvent être considérés comme suffisants et que la méthode de CARNOT ainsi modifiée semble devenir un procédé exact de dosage du potassium.

Mais, afin de me rendre compte si effectivement ces résultats correspondent à une précipitation quantitative du sel de potassium, j'ai recherché si le précipité ne contenait pas de magnésium.

Dans ce but, l'hyposulfite de Bi-K provenant d'un essai avec 5 cc. de KCl N a été soigneusement lavé avec de l'alcool à 95° et dissous ensuite dans l'eau. Cette solution a été débarrassée du bismuth par un courant d'hydrogène sulfuré. Le filtrat évaporé à sec en présence d'acide chlorhydrique et calciné légèrement a fourni un résidu, qui a été repris par quelques cc. d'eau acidulée par HCl. Cette solution a donné par addition de chlorure d' NH_4^+ , d'ammoniaque et de phosphate de Na le précipité blanc, cristallin caractéristique du phosphate ammoniaco-magnésien.

Un second-essai opéré sur un précipité provenant d'une opération avec 2 cc. de KCl N a confirmé la présence du magnésium.

Ce magnésium ne peut pas provenir du chlorure, formé dans la réaction entre $\text{S}^2\text{O}_3\text{Mg}$, BiCl_3 et KCl, puisqu'il a été éliminé par le lavage à l'alcool (1). D'autre part, l'hyposulfite double Bi Mg est suffisamment soluble dans l'alcool pour être éliminé par un lavage tant soit peu prolongé.

Il importe, du reste, peu que le précipité soit constitué uniquement par de l'hyposulfite de Bi-K ou par un mélange de celui-ci avec un autre hyposulfite, puisque le volume d'iode N/10 employé pour le titrage correspond sensiblement au nombre théorique ; les erreurs dans ce dernier cas se compensant nécessairement.

Pour être parfaite, la méthode doit donner des résultats également concordants, lorsqu'on opérera sur un mélange, en proportions connues, de chlorure de K et de chlorure de Na.

L'essai suivant va nous fixer sur ce point :

2 cc. de solution KCl N, tenant en dissolution,
0,2 gr. NaCl pur,

(1) 1 partie de MgCl_2 est soluble dans 5 parties d'alcool 90°.

sont traités comme il est dit précédemment. Le titrage du précipité d'hyposulfite double nécessite 29,95 cc. d'iode N/10, alors que 2 cc. de solution N de KCl pur, traités de la même manière, ne nécessitent que 20,1 cc. d'iode N/10.

Dès lors, la conclusion qui s'impose est que la substitution de l'hyposulfite de Mg à celui de Na dans la réaction de CARNOT, qui fournit des résultats exacts quand on opère sur un sel de K *pur*, devient inapplicable dès que la solution à titrer contient un sel de Na, comme cela a lieu du reste lors de l'emploi de l'hyposulfite de Ca.

Dosage pondéral des éléments constitutifs du précipité

d'hyposulfite double

Jusqu'à présent, je n'ai envisagé que le dosage volumétrique de l'acide hyposulfureux contenu dans le précipité. Mais CARNOT a aussi établi un procédé pondéral pour déterminer le potassium contenu dans l'hyposulfite double précipité (1). Il opère de deux façons : soit par pesée du sulfate de K qui se trouve dans la solution aqueuse du précipité après décomposition par une ébullition de 20 minutes, soit par pesée du sulfure de Bi qu'il sépare de la solution par un courant d'hydrogène sulfuré ou par ébullition de celle-ci avec du sulfure d'ammonium ou de sodium.

Il est évident que les erreurs constatées précédemment pour le procédé volumétrique existent également pour le procédé pondéral, puisque l'inexactitude de la méthode réside dans les irrégularités de la précipitation et non pas dans le titrage de la solution aqueuse du précipité.

En outre, il vient s'ajouter pour le procédé par pesée du sulfure de Bi une nouvelle cause d'erreur qui est la suivante : Quand on traite une solution d'hyposulfite par un courant d'hydrogène sulfuré, il se fait un précipité de soufre qui est d'autant plus accentué que les solutions sont plus acides (les solutions d'hyposulfites doubles de Bi sont acides par suite de la dissociation du sel). Dans le cas présent, le soufre est mélangé au sulfure de Bi et il est indispensable de l'éliminer avant de peser ce dernier.

(1) A. CARNOT. — Ouvrage cité, p. 24.

Or, CARNOT préconise d'opérer de la façon suivante : « On peut précipiter le bismuth dans la solution par un courant d'hydrogène sulfuré ou par addition de quelques cc. d'une solution de sulfure d'ammonium ou de sodium et ébullition ; on reçoit le dépôt sur un filtre taré, on lave à l'eau pure et sèche à 100°. On pèse à deux ou trois reprises après dessiccation et on prend pour exact le moindre des poids trouvés. »

Il est facile de se rendre compte de l'erreur. Opérant le lavage sur un précipité de Bi_2S_3 selon les indications de CARNOT, j'ai obtenu le poids de 0 gr. 3098. Lavant ce même précipité, après dessiccation, avec du sulfure de carbone pur (jusqu'à ce que quelques cc. de celui-ci ne déposent plus du soufre par évaporation), puis avec de l'éther pour enlever le sulfure de carbone, séchant à 100°, j'ai obtenu comme poids 0 gr. 1854.

Comment CARNOT a-t-il pu obtenir les résultats extraordinairement exacts qui sont relatés page 13 ?

Afin de me rendre compte si l'exactitude de ces résultats ne devait pas être attribuée à une coïncidence pouvant résulter de la précipitation par l'hyposulfite double d'un mélange de KCl et NaCl en proportions déterminées, j'ai répété l'un des essais indiqués par CARNOT :

0 gr. 50 chlorure de K,

0 gr. 50 chlorure de Na,

dissous dans 5 cc. d'eau, mélangés successivement avec 5 cc. solution de $\text{Ca S}_2\text{O}_3$ à 40 %, 5 cc. solution de BiCl_3 , 20 %, 100 cc. d'alcool à 95°, sont traités strictement suivant les indications de l'auteur. J'obtiens comme poids de sulfure de bismuth les résultats ci-dessous :

Premier essai : 0 gr. 712.

Second essai : 0 gr. 721.

Alors que CARNOT indique comme poids de Bi_2S_3 trouvé 0,575, qui représente précisément la quantité que doit fournir le précipité d'hyposulfite double correspondant à la prise d'essai.

Je termine là ces essais et je me bornerai maintenant à en tirer les conclusions qui suivent.

CONCLUSIONS

1° L'hyposulfite double de bismuth et de sodium est précipité de ses solutions aqueuses par l'alcool à 95°, en proportions qui varient avec leur concentration. Cette propriété m'a permis d'obtenir le sel pur à l'état cristallisé.

2° Le précipité d'hyposulfite double, obtenu à partir de KCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, BiCl_3 et alcool, contient des quantités notables du sel double de sodium, qui varient avec le poids de KCl mis en œuvre.

3° L'hyposulfite double de Bi et de Ca est beaucoup plus soluble dans l'alcool que le sel de sodium correspondant. Aussi les résultats obtenus lors du dosage de KCl en employant cet hyposulfite se rapprochent plus de la théorie. Néanmoins le précipité contient du Ca.

4° L'hyposulfite d'ammonium forme un hyposulfite double d' NH_4 et de Bi qui, tout comme le sel de sodium correspondant est précipité par l'alcool et ne peut, par conséquent, pas être utilisé pour le dosage des sels de K.

5° La présence simultanée d'un sel de sodium dans le sel de potassium à doser ne permet plus d'obtenir des résultats exacts comme cela a lieu avec un sel de K pur et dans les conditions que j'ai déterminées.

6° Cette conclusion est en désaccord formel avec les indications données par CARNOT, qui présente sa méthode comme spécifique des sels de K et comme un procédé de séparation d'avec les sels de sodium.

7° Si, pour rendre la méthode applicable dans les conditions précitées, il est indispensable d'effectuer au préalable la séparation du potassium d'avec le sodium, il est tout aussi facile de peser séparément les deux corps séparés, et dès lors, l'emploi de cette méthode devient extrêmement restreint.

8° Dans tous les cas, la méthode telle qu'elle a été présentée

par CARNOT donne des résultats erronés et doit disparaître des traités d'analyse, non seulement en tant que procédé de dosage du potassium dans des mélanges renfermant du sodium, mais même dans des sels de potassium purs.

9° Enfin, l'hyposulfite de magnésium formant également un hyposulfite double de Mg et de Bi, très soluble dans l'alcool, l'emploi de ce corps comme précipitant des sels de K *purs*, en présence d'alcool, suivant une méthode analogue à celle de CARNOT, permet d'obtenir des résultats très voisins de la réalité.

Vu :

Nancy, le 20 mars 1923.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

L. BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 22 mars 1923.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

Membre de l'Institut.
